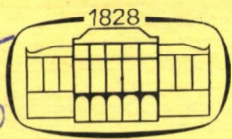


302.209

83
1996



~~83~~

Kémiai Közlemények

83

kötet

1-2

Főszerkesztő
Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1996

KEKOAS 83 (1-2) 1-240 (1996)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

82. KÖTET 1-2 SZÁM

Főszerkesztő:
MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:
BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, PUNGOR ERNŐ,
SZÁNTAY CSABA, TÜDŐS FERENC, VÉRTES ATTILA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy témakör újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat 5-15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva a szerkesztőségbe kérjük beküldeni: Csákvári Béla, 1518 Budapest 112, Pf. 32 címre. A szerkesztőség telefonszáma: 2090555/1605.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára 1996-ban kötetenként 600,- Ft 12%-os áfával. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Komélia u. 19-35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215-11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő u. 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218-10990) útján eszközölhetők.

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK
az 1996. évi közgyűléshez kapcsolódó, április 30-án tartott
TUDOMÁNYOS ÜLÉSE

Osztályelnöki beszámoló

Új feladataink a változó környezetben

Markó László, az MTA rendes tagja

Tudományos ülősszak

100 éve ismerjük a magsugárzást

Eredmények, árnyoldalak, a jövő lehetőségei

OSZTÁLYELNÖKI BESZÁMOLÓ

ÚJ FELADATAINK A VÁLTOZÓ KÖRNYEZETBEN

MARKÓ LÁSZLÓ

az MTA rendes tagja, osztályelnök

Tisztelt Osztály, kedves Kollégáim!

Harmadszor állok itt, hogy osztályelnöki beszámolót tartsak. Ezen beszámoló összeállítására mindig fejtörést jelent, mert mit tud elmondani az osztályelnök az Osztály munkájáról olyat, ami általános érdeklődésre tarthat számot és nem csak a sokszor ismétlődő adminisztratív teendők felsorolásából áll. Amikor először tartottam ilyen beszámolót 1990-ben, akkor azt a témát választottam, hogy milyen a magyar kémia színvonala, pontosabban publikációs teljesítménye és annak visszhangja – hiszen ezek azok, amelyek jól mérhetők – a világ kémiai publikációs tevékenységéhez viszonyítva. Másodszor két téma köré csoportosítottam mondanivalómat: egyrészt bizottsági-munkabizottsági hálózatunk működésével, annak eredményeivel és problémáival foglalkoztam, másrészt – mivel akkor voltunk egy kutatóintézeti felmérés után – annak eredményeiből, tanulságaiból próbáltam következtetéseket levonni.

Most egy olyan 3 éves periódus után állunk, amely igen jelentős változásokat hozott Akadémiánk életében. Megszületett az új akadémiai törvény és ennek számos olyan következménye volt, amelyek megváltoztatták az Osztály munkáját. Az új törvény sok új feladattal látott el bennünket. Ezért úgy gondoltam, helyes, ha mindenekelőtt arról tájékoztatom a szélesebb magyar kémikus társadalmat, hogy mi ezen változások lényege és melyek azok az új feladatok, amelyek ezek következményeként ránk hárulnak.

Beszámolómat a következő témák köré fogom csoportosítani:

- az akadémiai törvény és következményei;
- a támogatott kutatóhelyeknél bekövetkezett változások;
- az akadémiai kutatóintézetek újabb értékelése, és az ebből az Osztály által levont következtetések;

- a bizottsági-munkabizottsági hálózat helyzete és a hálózat továbbfejlesztésének lehetséges iránya;
- végül néhány adat arról, miként változott a magyar természettudományos, és ezen belül a kémiai kutatás helyzete az utóbbi 15 évben.

Az új akadémiai törvény

Az új akadémiai törvény egyik legfontosabb személyi következménye az volt, hogy az Akadémia köztestületté alakult és ennek következtében létrejött a köztestületi tagok ("doktorok") fogalma. A köztestületi tagok az akadémikusokon kívül mindazok a tudományosan minősítettek, akik kérik felvételüket a köztestületi tagok sorába. Az, hogy kérik, lényeges momentum és ezért itt szeretném újra megismételni: valamennyiünk érdeke, hogy lehetőleg minél többen kérjék felvételüket. Akik ezt ugyanis nem kérik, azok számos szempontból kimaradnak az Akadémia életéből, például nem vehetnek részt a tudományos minősítés folyamatában, problematikus részvételük a bizottsági munkákban, bizonyos döntéseknél nem rendelkeznek szavazati joggal, stb. Ha a vegyészek közül sokan nem kérik felvételüket, akkor pedig ez természetesen azzal jár, hogy az Akadémián belül a kémia súlya automatikusan csökken. A köztestületi tagok egyik lényeges feladata ugyanis, hogy maguk közül küldötteket válasszanak, akik az Akadémia közgyűlésén minden kérdésben (kivéve az Akadémia új levelező és rendes tagjainak megválasztását) szavazati joggal rendelkeznek. Így pl. az Akadémia elnökének, főtítkárának, és egyéb fő tisztségviselőinek megválasztásakor is. Egyáltalán nem mindegy tehát, hogy egyrészt hány ilyen közgyűlési küldött képviseli a kémikusokat (számuk részben arányos a kémikus köztestületi tagok számával), másrészt, hogy kiket választanak meg a köztestületi tagok küldötteknek. Tájékoztatás céljából a következőkben bemutatom jelenlegi közgyűlési küldötteinket:

Analitikai Kémia (17%)	Farsang György Tóth Klára* Záray Gyula
Élelmiszerkémia (6 %)	Deák Tibor
Fizikai Kémia és Szervetlen Kémia (29 %)	Bazsa György Berecz Endre Kálmán Alajos* Mink János Pálinkás Gábor* Vidóczy Tamás

Makromolekuláris Kémia (4 %)

Műszaki Kémia (14 %)

Radiokémia (6 %)

Szerves Kémia (24%)

Bodor Géza

Blickle Tibor

Gyenis János

Tamás Ferenc

Nagy Lajos György

Antus Sándor

Hollósi Miklós

Lőw Miklós

Novák Lajos

Pallos László

(A csillaggal jelölt személyeket az Akadémia Közgyűlése 1996. május 10-én az MTA levelező tagjává választotta, ezzel közgyűlési küldötti minőségük automatikusan megszűnt)

A fenti összeállítás egyben mutatja a kémikus köztestületi tagok tudományágazonkénti megoszlását is, amiből látható, hogy a magyar kémiai kutatáson belül milyen súlya van a fizikai kémiának, a szerves kémiának stb. Látjuk, hogy a fizikai kémia dominál és mellette természetesen a szerves kémiának van kiemelten fontos szerepe. Valószínűleg sokakat meglep, hogy a műszaki kémikusok száma is milyen jelentős.

Lényeges változás még az új akadémiai törvény következtében, hogy Akadémiánkon belül több új testület is létrejött. Ilyen például az Akadémiai Kutatóhelyek Tanácsa, az ún. AKT, amelynek tagjait fele-fele arányban a Közgyűlés, illetve a Kutatói Fórum (az akadémiai kutatók által választott küldöttek gyűlekezete) választja. Az AKT "makroszinten" gazdálkodik az akadémiai kutatóintézetek és az Akadémia által támogatott kutatóhelyek rendelkezésére álló költségvetési támogatással abban az értelemben, hogy ez a testület határozza meg ennek az összegnek a három nagy tudományterület, tehát a természettudomány, az élettudományok és társadalomtudományok közötti elosztását. A kémia tudományterületét az AKT-ben három fő, név szerint Blickle Tibor, Pálincás Gábor és Tétényi Pál képviseli. Véletlen, de számunkra kedvező még az a tény, hogy a támogatott kutatóhelyek, tehát az Akadémia által támogatott egyetemi tanszékek képviselőjét Hudecz Ferenc személyében is egy kémikus kollégánk látja el.

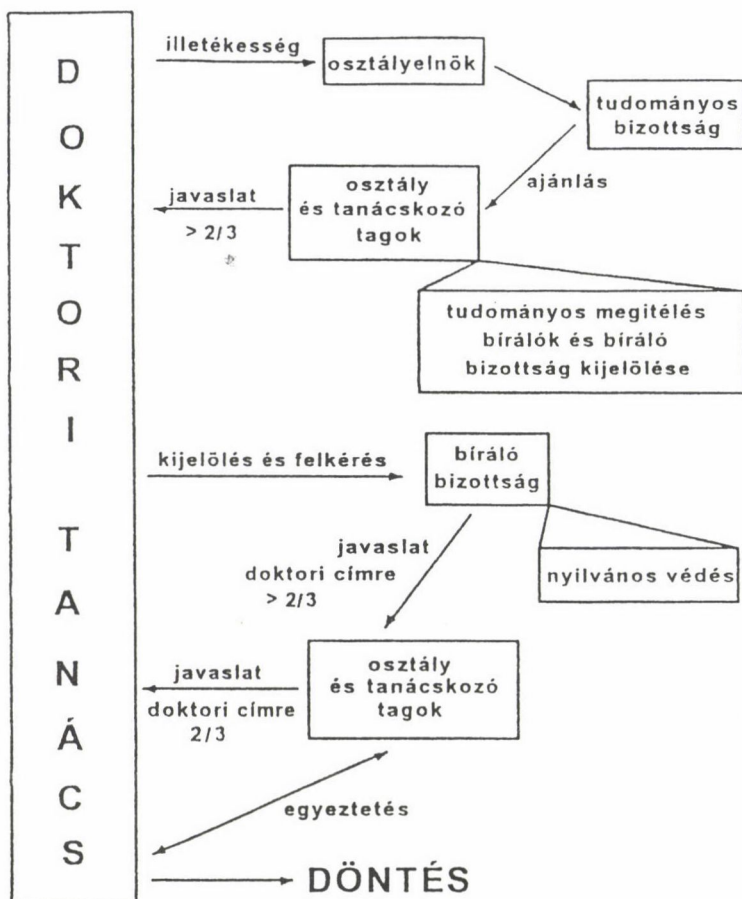
Az AKT felügyelete alatt a három tudományterületnek megfelelően három kuratórium működik, amelyek tagjait az AKT kéri fel. Mi a természettudományi kuratóriumhoz tartozunk, melynek három kémikus tagja van: Bartók Mihály, Márta Ferenc és Szépvölgyi János. (Zárójelben megjegyeztem még, hogy Tóth József kollégánk is tagja ennek a természettudományi kuratóriumnak, aki ugyan a földtudományokat képviseli, de tudjuk, hogy félig ő is kémikusnak számít.) Ennek a kuratóriumnak Márta Ferenc tagtársunk az elnöke. A természettudományi kuratórium feladata az, hogy a termé-

szettudományok rendelkezésére álló keretösszegeken belül az egyes kutatóintézetekre bontsa le az akadémiai támogatás összegét. Mind a két testület tehát igen fontos szerepet tölt be Akadémiánk életében és nagyon fontos, hogy ebben a kémia érdekeit megfelelő súllyal képviseljék azok, akiket oda delegáltunk, illetőleg akiket oda kiválasztottak.

Tudományos minősítés

Az új akadémiai törvény révén az Akadémia jogot kapott a Magyar Tudományos Akadémia doktora cím odaítélésére. Ez a cím a régi tudományok doktora fokozat megfelelőjének tekinthető, de az új minősítési eljárást a megszűnt Tudományos Minősítő Bizottság helyett az Akadémián belül megalakult Doktori Tanács irányítja. A Doktori Tanácsnak valamennyi tudományterületről általában két-két képviselője van, a mi részünkről ezek Lipták András és Schiller Róbert. Örömmel említem meg, hogy Lipták András kollégánk ennek a Doktori Tanácsnak egyben a társelnöke is.

Az új tudományos minősítési eljárás (meglehetősen bonyolult) menetét az 1. ábrán vázoltam. Ebben az eljárásban mind az Osztálynak, mind az Osztályhoz tartozó tudományos bizottságoknak lényeges szerepük van. A végső szót ugyan a Doktor Tanács mondja ki, de az érdemi munka zömét az Osztály és az Osztályhoz tartozó bizottságok végzik. A kérvényt a Doktori Tanácshoz kell benyújtani, amely azt először az osztályelnökhöz küldi el, aki elbírálja, hogy a munka szakmai tartalma alapján az Osztály tudományterületéhez tartozik-e. Ha igen, akkor továbbítja a doktori fokozat odaítélésében működő tudományos bizottságához (ez utóbbira még visszatérek). A tudományos bizottság megfelelő referensek előterjesztése alapján foglalkozik az anyaggal és javaslatot tesz arra, hogy elfogadható-e a pályázat, valamint javaslatot tesz a bírálókra és a bíráló bizottság összetételére. Ez a javaslat az Osztályhoz kerül, ahol az Osztály és tanácskozó tagjai együttesen szavaznak arról, elfogadják-e és továbbítják-e a kérvényt a Doktori Tanácshoz. A jelenlegi szabályzatnak egyik szerintem nem eléggé átgondolt követelménye az, hogy az Osztály javaslatának – amely pontozásos alapon, 0, 1, 2 és 3 adott pont alapján alakul ki – *több mint* kétharmados többséggel kell megszületnie. Ezt kifogásoltuk, mert a több mint kétharmad azt jelenti, hogy ha mindenki kettessel értékeli a pályázatot, akkor az illetőt elutasították. Márpedig én úgy érzem, hogy a 0, 1, 2, 3 skálán belül a 2 elfogadást jelent. Nem a kiváló minősítést, de az elfogadást. Az 1 és természetesen a 0 jelenti az elutasítást. Ha az elfogadáshoz szükséges pontszámnak több, mint kétharmadnak kell lennie, akkor ez sokakat fog visszatartani attól, hogy 2 pontot adjanak akkor, amikor valójában az volna a reális, mert attól tartanak majd, hogy ezzel elgáncsolják a jelöltet. Ez a szavazás objektivitását előnytelenül érintheti.



1. ábra. Az MTA Doktora cím elnyerésének eljárási rendje

Ezért van egy olyan javaslatunk – és ha újra tárgyalásra kerül a szabályzat, akkor talán sikerül ez a módosítás –, hogy a kétharmados többség is elég legyen az elfogadáshoz.

Az osztály pozitív állásfoglalása után a Doktori Tanács kijelöli és felkéri a bírálókat és a bíráló bizottságot. A bíráló bizottság a bírálatok beérkezése után megtartja a nyilvános védést és annak sikeres lezárása után javaslatot tesz az Osztálynak a doktori cím odaítélésére. (Ismét több mint kétharmados többséggel, a probléma tehát ugyanaz, mint amit az előbb említettem.) Az Osztály és a tanácskozó tagok végső szűrőként még egyszer megtárgyalhatják az ügyet. Minden valószínűség szerint természetesen elfogadják fogadni a bíráló bizottság javaslatát és továbbterjesztik azt Doktori Tanácshoz. Mivel ez utóbbi lépés az Osztály ügyrendjébe tartozó részletkérdés volt, itt a kétharma-

dos arányt határoztuk meg. Végül a Doktori Tanács kritikus esetekben még egyeztet-
het, azután megszületik a döntés.

Most szeretnék arra visszatérni – mint azt már jeleztem –, hogy melyek azok a bizottságok, amelyek a kémia területén részt vesznek ebben a folyamatban. Itt a törvény úgy fogalmaz, hogy az osztályok tudományos bizottságai foglalkoznak a doktori minősítésekkel (bírálat, védelem, stb.). Az Osztálynak jelenleg 7 tudományos bizottsága van, amelyek között vannak igen nagy szakmai háttérrel rendelkező bizottságok, mint pl. a Fizikai Kémiai és Szervetlen Kémiai vagy a Szerves Kémiai Bizottság, de vannak meglehetősen kis szakmai háttérrel rendelkező bizottságok is, mint pl. a Makromolekuláris Kémiai Bizottság. Ennek alapján úgy ítéltük meg, hogy ha szó szerint ragaszkodunk a törvény betűjéhez, akkor az az Osztály területén belül meglehetősen heterogén minősítési eljárást fog eredményezni. Ezért azt a megoldást választottuk, hogy két külön bizottságot hoztunk létre erre a célra: a Kémia I. és a Kémia II. Bizottságot. A Kémia I. Bizottsághoz tartoznak az analitikai kémia, a fizikai kémia és szervetlen kémia, a műszaki kémia és a radiokémia. A Kémia II. Bizottsághoz tartoznak a szerves kémia és szerves kémiai technológia, a makromolekuláris kémia, az élelmiszertudomány, és új színfoltként – amivel egy régi hiányt pótolunk – a gyógyszerészeti tudományok. A két bizottság névsorát az alábbiakban sorolom fel:

Kémia I. Bizottság

Elnök

Burger Kálmán

Analitikai Kémia

Gál Sándor

Görög Sándor

Horvai György

Mink János

Fizikai Kémia és Szervetlen Kémia

Beck Mihály

Bérces Tibor

Dékány Imre

Náray-Szabó Gábor

Orbán Miklós

Paál Zoltán

Műszaki Kémia

Blickle Tibor

Fonyó Zsolt

Radiokémia

Kiss István

Wojnárovits László

Kémia II. Bizottság

Elnök

Szerves Kémia és Szerves Kémiai Technológia

Lempert Károly

Bajusz Sándor

Bartók Mihály

Bernáth Gábor

Blaskó Gábor

Hajós György

Kapovits István

Lőw Miklós

Sztaricskai Ferenc

Tőke László

Zsádon Béla

Makromolekuláris Kémia

Tüdős Ferenc

Bodor Géza

Gyógyszerészeti Tudományok

Erős István

Élelmiszertudomány

Holló János

Hoschke Ágoston

Ezzel a megoldással kezdetben nehézségekbe ütköztünk, mert voltak olyanok, akik ezt a törvénnyel ellentétesnek minősítették. Végül sikerült ezt a – szerintünk ésszerű – elhatározásunkat mégis elfogadtatni és így a Kémiai Osztályon belül a rendszer most már néhány hónapja ebben a felállásban és ezzel a mechanizmussal működik.

A legfontosabb természetesen, hogy mit követelünk a doktori címre pályázóktól. Régóta problémáink voltak azzal a kérdőívvel, amit a TMB állított össze a doktori fokozatra pályázók részére. Voltak benne meglehetősen rosszul megfogalmazott kérdések, melyekre nem is lehetett egyértelmű választ adni. Ezek megváltoztatására már évek óta számos hiábavaló kísérletet tettünk, a rendszer tehetetlensége szilárdan ellenállt mindenféle változtatásnak. Most, hogy az eljárás saját hatáskörünkbe került, igen hosszú viták, újabb és újabb tárgyalások eredményeként végül megszületett az a kérdőív, amelynek leglényegesebb pontjait az alábbi összeállítás tartalmazza:

A Kémiai Osztály kérdőíve az MTA Doktora címre pályázók tudományos tevékenységének értékeléséhez (kivonat)

Foglalja össze max. 15 sorban, hogy milyen tudományos eredményei alapján pályázik az MTA Doktora címre

Összes tudományos közleményeinek száma és idézettsége, önhivatkozások nélkül (önhivatkozás: az idéző és idézett cikknek van közös szerzője)

Közleményeinek összesített hatása ($H = \sum D_i H_i$; ahol D_i = dolgozatszám az i -ik folyóiratban, H_i = az i -ik folyóirat hatástényezője (impakt faktora) a dolgozat megjelenésének évében)

A pályázó által kiválasztott 20 eredeti közlemény

Az ezeket közlő folyóiratok összesített hatása

A dolgozatok idézettsége

A dolgozatok szerzőinek összesített száma

A pályázó 5 legfontosabb dolgozata és azok idézettsége

A pályázó által legfontosabbnak ítélt hivatkozások az eredeti szöveggörnyezettel (legalább 5 példa)

Műszaki fejlesztési tevékenység (szabadalmak, műszaki alkotások)

Disszertációs munkák vezetése

Egyéb pozitív tényezők (közélet, tisztségek, kitüntetések, kutatási támogatások)

Nem kívánok mindegyiken végigmenni, de néhány érdekesebb "újításunkra" szeretném felhívni a figyelmet. Ilyen pl. az első kérdés, amely azt kéri a pályázótól, hogy igen tömören és röviden foglalja össze, tulajdonképpen mi is az a lényeges vagy mik azok a lényeges eredmények, amelyek alapján ő úgy ítéli meg, hogy jogosan tart igényt a doktori címre. Sok esetben ezt nem is olyan egyszerű tömören megfogalmazni. Valószínű, hogy minél egyszerűbb erre a kérdésre röviden válaszolni, annál jelentősebb eredmény(ek)ről van szó.

Az összes közlemények számára, a hivatkozások számára, az összesített hatásra vonatkozó kérdéseknél a változás a régi megfogalmazásokhoz képest abban áll, hogy ezek a kérdések most egyértelműek és ugyanakkor a kiindulási adatok meghatározásai szigorúbbak lettek. Még az is lehet, hogy túlzottan szigorúra szabtuk meg az önhivatkozások definícióját.

A következő kérdések – amelyeket régóta hiányoltunk – szintén növelik a tárgyilagosságot megítélés esélyét. Elvárjuk, hogy a pályázó a közleményei közül maga jelölje meg azokat, amelyeket értékesebbeknek tart és még azok közül is válassza ki a szerinte legjobb és legfontosabb öt dolgozatát és adja meg azok idézettségét. Tehát maga válassza ki saját munkájának legjavát. Ehhez kapcsolódik még egy teljesen új, de úgy érzem, nagyon lényeges követelmény. Azt kérjük a pályázótól, mutasson be néhány olyan szövegrészletet a rá hivatkozó irodalomból, amelyek azt bizonyítják, hogy az ő eredményei fontosak voltak a hivatkozó munkája szempontjából. Tehát pl. nem egyszerűen arról volt szó, hogy már mondjuk tizenöten foglalkoztak azzal a problémával és azok között öt tizedikként felsorolják. Ennek a mértékadónak nevezhető hivatkozásnak természetesen nagyon sok változata lehetséges. Az egyik legszebb az, amikor XY

effektusról beszélnek és XY maga a pályázó. De létezik a szakmai elismerésnek sok egyéb, ugyan szerényebb, de még mindig jelentős formája is.

A többi kérdés, azt hiszem, nem annyira újszerű, hogy azokra külön ki kellene térnem. A kérdőívet most lényegében jónak látom, de egy gyakorlati problémát még meg szeretnék említeni. Nevezetesen azt, hogy az igazán kiválóaknál, akiknek nagyon sok publikációjuk és ennek következtében természetesen még több hivatkozásuk van, elveszhetünk a papír-rengetegben. Bizonyára lesz a jövőben olyan pályázónk is, akinek mintegy ezer hivatkozása lesz. Ahhoz, hogy ezt az ezer hivatkozást a megkövetelt példányszámban kérvényéhez mellékelhesse, ezrekre rugó xerox másolatokat kell elkészíttetnie. Ezt illetően valószínűleg gondolkoznunk kell racionálisabb megoldáson.

A támogatott kutatóhelyek

A következőkben a támogatott kutatóhelyeknél (tanszéki kutatócsoportoknál) bekövetkezett változásokkal fogok foglalkozni. Igen pozitív kezdeményezése volt az Akadémiának ezelőtt körülbelül 30-35 évvel, amikor több egyetemi tanszéket – ahol megfelelő személyi garanciát is látott – kutatói álláshelyekkel és anyagi támogatással erősített meg annak érdekében, hogy támogassa az ott folyó tudományos munkát. Ez a kezdeményezés nagy mértékben járult hozzá a magyar tudomány fejlődéséhez, az így

1. táblázat
Budapesti támogatott kutatóhelyek

Egyetem	Kutatócsoport	Vezető	Létszám	
			1995-ig	1996-tól
BME	Alkaloidkémiai	Lempert K. (-95) Szántay Cs. (96-)	23	15
BME	Műszaki Analitikai	Pungor E. (-95) Gál S. (96-)	23	15
BME	Szerves Kémiai Technológiai	Tőke L.	14	13
ELTE	Peptidkémiai	Medzihradszky K.	23	15
ELTE	Szerkezeti Kémiai	Hargittai I.	7	8
ELTE	Nukleáris Szer- kezetvizsgáló	Vértess A.	-	3,5

kialakított kutatócsoportok általában kiemelkedően sikeresek voltak. A rendszer hibája volt viszont, hogy mivel nem volt beleépítve mobilitás, számos ilyen akadémiai tanszéki kutatócsoport évtizedeken keresztül lényegében változatlan formában működött, holott a személyi feltételek közben sokszor alapvetően megváltoztak. Ahhoz, hogy itt valami változás következhesen be, meglehetősen kellemetlen, drasztikus intézkedésekre volt szükség. Ezeket Keviczky László főtitkár – dicséretes bátorságról téve tanúságot – tavaly elvállalta és az AKT-vel együttműködve végre is hajtotta. Három lényeges szempontból változott a rendszer. Az első az, hogy a jövőben a támogatást nem tanszékek, hanem személyek – egyetemi emberekről lévén szó, egyetemi tanárok – kapják, akiknek erre pályázniuk kell. A második az, hogy a támogatás csak 3 évre szól, három évenként a pályázatot meg kell ismételni. A harmadik lényeges változás, hogy a kutatócsoportok létszámát 15 főben maximálták. Ez utóbbi meglehetősen érzékenyen érintett egyes kémiai kutatócsoportokat, amelyek között több húsz feletti létszámú is volt és amelyeknél ezért leépítésekre kellett hogy sor kerüljön. Voltak azért a kémiát előnyösen érintő momentumai is ennek a változásnak, mivel az így felszabaduló pénz révén több új kutatócsoport is meg tudott alakulni. Az 1. és 2. táblázatokban összefoglaltam a kémiai kutatócsoportok régi és új adatait; az 1. táblázatban a budapesti, a 2. táblázatban a vidéki kutatócsoportokét.

2. táblázat
Vidéki támogatott kutatóhelyek

Egyetem	Kutatócsoport	Vezető	Létszám	
			1995-ig	1996-tól
JATE	Reakciókinetikai	Solymosi F.	24	10
JATE	Biokoordinációs Kémiai	Burger K.	-	5
JATE	Organikus Katalízis	Bartók M.	-	4
KLTE	Antibiotikum-kémiai	Sztarieskai F.	27	15
KLTE	Szénhidrát-kémiai	Lipták A.	-	4
KLTE	Homogén Katalízis	Joó F.	-	3
VE	Petrolkémiai	Markó L.	15	13
VE	Vegyipari Analitikai	Mink J.	8	8
VE	Levegőkémiai	Mészáros E.	-	5

A két táblázatból jól láthatók a változások. Valamennyit itt most nem kívánom felsorolni, csak néhány fontosabbra hívnám fel a figyelmet. A számunkra kedvezőtlenek közül az Alkaloidkémiai, a Műszaki Analitikai, a Peptidkémiai, a Reakciókinetikai és az Antibiotikumkémiai kutatócsoportok jelentős létszámcsökkenésére. Ugyanakkor viszont látható, hogy számos új csoport tudott megalakulni, elsősorban a vidéki egyetemeken: a Nukleáris Szerkezetvizsgáló, a Biokoordinációs Kémiai (amely a Reakciókinetikából szakadt ki), az Organikus Katalízis, a Szénhidrátkémiai, a Homogén Katalízis és a Levegőkémiai. Az utóbbinak vezetője, Mészáros Ernő, ugyan a Földtudományok Osztályának tagja és így ez a csoport nem Kémiai Osztály hatáskörébe tartozik, de a csoport kutatási profilja erősen kémiai jellegű és így ez is a kémiai kutatás helyzetét erősíti.

Az akadémiai kutatóintézetek minősítése

Foglalkoznunk kellett az akadémiai kutatóintézetek minősítésével is. Az erre a meglehetősen nehéz feladatra felkért bizottságok személyi összetételét az alábbi összeállítás tartalmazza (zárójelben szerepel, hogy az illető melyik akadémiai testületet képviselte):

A Kémiai Tudományok Osztályához tartozó kutatóintézetek 1992-95 közötti tudományos tevékenységét értékelő bizottságok

Központi Kémiai Kutatóintézet

Kőrös Endre, elnök (Kémiai Tudományok Osztálya)
Burger Kálmán (Kémiai Tudományok Osztálya)
Lempert Károly (Kémiai Tudományok Osztálya)
Tétényi Pál (AKT)
Bartók Mihály (Természettudományi Kuratórium)

Izotóp Kutató Intézet

Bérces Tibor, elnök (Kémiai Tudományok Osztálya)
Kőrös Endre (Kémiai Tudományok Osztálya)
Tőke László (Kémiai Tudományok Osztálya)
Koltay Ede (Fizikai Tudományok Osztálya)
Blickle Tibor (AKT)
Tóth József (Természettudományi Kuratórium)

Műszaki Kémiai Kutató Intézet

Burger Kálmán, elnök (Kémiai Tudományok Osztálya)
Tőke László (Kémiai Tudományok Osztálya)
Tüdős Ferenc (Kémiai Tudományok Osztálya)
Pálinkás Gábor (AKT)
Szépvölgyi János (Természettudományi Kuratórium)

Szervetlen Kémiai Kutató Laboratórium

Tüdős Ferenc, elnök (Kémiai Tudományok Osztálya)
Bérces Tibor (Kémiai Tudományok Osztálya)
Nagy Ferenc (Kémiai Tudományok Osztálya)
Hudecz Ferenc (AKT)
Bartók Mihály (Természettudományi Kuratórium)

A bíráló bizottságoknak végül egyetlen, egyeztetett javaslatot kellett az Osztály elé terjeszteniük. Ezt a javaslatot az Osztály megtárgyalta és ennek alapján a következő álláspontot foglalta el (kivonat a Kémiai Tudományok Osztályának állásfoglalásából):

1. A kutatás színvonala a tudománymetriai mutatók alapján javult
2. Csökkent a kutatói kapacitás
3. Növekedett az élettudományokhoz kapcsolódó témák súlya
4. További szűkítés nem indokolt, mert
 - a) a kutatás minősége javult;
 - b) egyes intézeteknél már a működőképesség is veszélybe kerülne;
 - c) csökkent a kémiai tanszéki kutatócsoportok létszáma és támogatása is;
 - d) gyakorlatilag megszűntek az ipari kutatóintézetek (NEVIKI, MÁFKI, Műanyagipari Kutatóintézet, stb);
 - e) a gazdasági válság miatt az ipar érdeklődése is csökkent ami az intézetek anyagi helyzetét tovább nehezítette;
 - f) a kémia jelentősége a határos tudományterületeken (élettudományok, anyagtudományok) látványosan növekszik.
5. A költségvetési támogatás (remélt) növekedése esetén a többlettámogatást
 - a) a sikeres témákra kell koncentrálni (ehhez az Osztály és tudományos bizottságai segítséget tudnak adni);
 - b) az idén végző első PhD évfolyam legjobbjainak alkalmazására kell fordítani, ami enyhítheti a kutatói gárda elöregedéséből eredő problémákat.

Bizottságok, munkabizottságok

A következőkben a bizottsági-munkabizottsági hálózatunk helyzetére térek ki. A jelenlegi bizottsági és a hozzájuk tartozó munkabizottsági hálózat felépítése a 3. és 4. táblázatban látható. Munkabizottságaink száma ma 50, az elmúlt években tehát tovább növekedett. Az utóbbi három évben alakult új munkabizottságainkat dőlt betűvel tüntettem fel a két táblázatban.

Néhány rövid megjegyzést fűznék új munkabizottságainkhoz. Az Izotóptechnikai és Alkalmazási tulajdonképpen a két, eredetileg különálló munkabizottság összevonásából keletkezett, tehát nem igazán új. Teljesen új viszont a Nukleáris Környezetvédelmi, ez fontos előrelépés. Új a Klinikai Kémiai, ami az élettudományok felé való közeledésünk egyik jele; ezt az orvosokkal közösen működtetjük. Ugyancsak új az Élelmiszerfizikai, amely a Fizikai Osztállyal közös. Látszik tehát a határterületek felé való törekvés, ami fejlődésünk szempontjából elengedhetetlen. Igen lényegesnek tartom a Műszaki Anyagtudományi Munkabizottság megalakulását mint az anyagtudomá-

3. táblázat
A bizottsági-munkabizottsági hálózat (I)

Radiokémiai Bizottság	Analitikai Kémiai Bizottság	Élelmiszertudományi Komplex Bizottság	Műszaki Kémiai Bizottság
<i>Izotóptechnikai és Alkalmazási Nukleáris Környezetvédelmi</i>	Automatikus Elemzési		Biomérnöki
Sugárhatás-kémiai	Élelmiszeranalitikai		Kémiai Technológiai és Környezetvédelmi
	Elektroanalitikai	<i>Élelmiszerfizikai^b</i>	Kőolaj- és Szénkémiai
	<i>Klinikai kémiai^a</i>	Élelmiszer-mikrobiológiai	<i>Műszaki Anyagtudományi^c</i>
	Kromatográfiai	Fehérjekémiai	Szilikátkémiai
	Radioanalitikai	Lipidkémiai	Vegyipari Gépészeti
	Spektrokémiai	Mikroelem	Vegyipari Műveleti
	Szerves- és Gyógyszeranalitikai	Poliszacharid	Vegyipari Rendszer-technikai
	Termoanalitikai	Táplálkozás-tudományi	

^a Orvosi Tudományok Osztályával közös

^b Fizikai Tudományok Osztályával közös

^c Műszaki Tudományok Osztályával közös

4. táblázat
A bizottsági-munkabizottsági hálózat (II)

Fizikai Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság	Makromolekuláris Kémiai Bizottság	Szerves Kémiai Bizottság
Anyag- és Molekulaszerkezeti	Műanyagfizikai	Alkaloidkémiai
Elektrokémiai	Műanyagkémiai	Antibiotikumkémiai
Katalízis	Természetes Polimerek	Bioorganikus Kémiai
Kolloidkémiai		Elméleti Szerves Kémiai
Koordinációs Kémiai		Flavonoidkémiai
Reakciókinetikai és Fotokémiai		Gyógyszerkémiai és - Technológiai
Szervetlen és Fémorganikus Kémiai		Heterociklusos Kémiai
Szilárdtest és Felületkémiai		Peptidkémiai
		Szénhidrátkémiai
		Szteroidkémiai
		Terpenoidkémiai

Környezeti Kémiai Munkabizottság

nyok felé való nyitásunk egyik jelét. A Szilárdtestkémiai Munkabizottság fölvette a felületkémiai jelzőt is, ami szintén kedvező fejlődés, mert a határfelületeken lejátszódó kémiai folyamatok jelentősége erősen növekszik. Van egy új Gyógyszerkémiai és Technológiai Munkabizottságunk, ami egybevág azzal a már említett lépésünkkel, hogy a gyógyszereszeket szakmailag egyértelműen bevontuk a Kémiai Osztályon végzett tudományos minősítés folyamatába. Végül szeretném felhívni a figyelmet a 4. táblázat alján, külön sorban feltüntetett új Környezeti Kémiai Munkabizottságunkra. Ezt a ma nagyon időszerű kérdésekkel foglalkozó munkabizottságot kifejezetten interdiszciplináris jellege miatt nem "rendeltük alá" egyetlen bizottságunknak sem és én távlatilag egy új bizottság csíráját látom benne.

Munkabizottságaink szakmai spektruma tehát láthatóan változik, de úgy érzem, hogy a fejlődéssel még nem lehetünk elégedettek. Még mindig túlságosan a klasszikus kémia területén mozgunk, holott egyértelmű, hogy a kémia egyre inkább integrálódik más tudományterületekbe és jelentősége elsősorban ennek révén növekszik. Ilyen tudományterületek az élettudományok, a műszaki tudományok, az anyagtudomány, a környezettudomány, stb. A számítástechnika rohamos fejlődése folytán az elméleti kémia (matematikai kémia) jelentősége is ugrásszerűen megnőtt az utóbbi években. Vagy gondoljunk arra, hol volna ma az orvostudomány kémia nélkül? Bizonyára sokan voltak már alaposabb orvosi felülvizsgálaton, amelynek során vérmintát vettek és azt részletesen analizálták. Aki kézhezkapta az így kapott leletet láthatta, hogy lehet azon több tucat adat is. Ezek mind a kémiai analitika segítségével megállapított adatok.

Ezért alaposan átgondolandó – és ez természetesen már a következő osztályvezetés feladata lesz –, hogy bizottsági hálózatunkat nem kellene-e átszervezni, kibővíteni. Elsősorban oly módon, hogy ezen új területek felé is nyissunk, mert ha nem tartunk lépést a változásokkal, akkor óhatatlanul a klasszikus kémia végvárába szorulunk vissza és más tudományterületek művelői fogják elfoglalni a valójában elsősorban a kémikusok, a kémiai gondolkodás, a molekuláris gondolkodás számára fenntartott területeket.

A közelmúltban felkértem néhány fiatalabb kollégánkat, akik elsősorban az előbbiekben felsorolt határterületeken végeznek tudományos munkát, hogy gondolkozzanak el ezeken a kérdéseken és vázoljanak fel egy elképzelést bizottsági hálózatunk célszerű továbbfejlesztéséről. Javaslatuk szerint egyetlen jelenlegi bizottságunkat sem kellene megszüntetni, hiszen az általuk képviselt diszciplínák változatlanul fontosak, de némelyiknek (pl. a Fizikai Kémiai és Szeretlen Kémiai Bizottságnak) területét újra kellene definiálni (szűkíteni) és szükség volna több új bizottság megszervezésére. Javaslatuk szerint az alábbi bizottsági struktúra jobban megfelelne a kémia fejlődési trendjeinek (a felsorolásban a javasolt új bizottságok dőlt betűvel szerepelnek):

Analitikai Kémiai Bizottság
Anyagtudományi Bizottság
Biomolekuláris Kémiai Bizottság
Élelmiszertudományi Komplex Bizottság
Fizikai Kémiai és Szeretlen Kémiai Bizottság
Határfelületi Kémiai Bizottság
Környezeti Kémiai Bizottság
Makromolekuláris Kémiai Bizottság
Műszaki Kémiai Bizottság
Radiokémiai Bizottság
Szerkezeti Kémiai Bizottság
Szerves Kémiai Bizottság

Magam rokonszenvezek ezzel a javaslattal és remélem, hogy az Osztály tagjai és új vezetése is felkarolják ezt a kezdeményezést és a bizottságok őszi újraválasztása során élni is fogunk a változtatás lehetőségével. Biztos vagyok benne, hogy lépnünk kell, ha nem akarunk fontos, fejlődésben lévő területekről tudomáspolitikai szempontból kiszorulni.

Ennek a témakörnek lezárásaként azt hiszem helyes, ha itt említtem meg, hogy a Kémiai Tudományok Osztályának titkársága az elmúlt év során létrehozott egy számítógépes adatbázist, amelyben mindenki szerepel, aki tudományos minősítéssel rendelkezik, vagy tagja valamelyik bizottságnak, vagy munkabizottságnak. Ez az adatbázis jelenleg nem kevesebb, mint 1677 személyre terjed ki és a következő következő adatokat tartalmazza: név, születési adatok, személyi szám, lakáscím és telefonszám, foglalkozás, munkahelyi cím és telefonszám, szakterület, tudományos fokozat, köztestületi tagság, közgyűlési doktor képviselet, bizottsági tagság, funkció, munkabizottsági tagság és funkció, "almanach" (egyéb adatok, pl. kitüntetések, egyéb szervezetekben betöltött tisztségek, stb.). Az adatokból egy vagy több szempont alapján is lehet keresni, az így összegyűjtött adatokat pedig menteni és különböző formátumok szerint nyomtatni lehet (pl. névsorok összeállítása, borítékok címezése). Meghatározott személyek adatainak kinyomtatását le lehet tiltani. Mondanom sem kell, hogy mindez milyen lényeges segítséget jelent a további munkánkhoz. Köszönet illeti ezért a titkárság munkatársait.

A magyar természettudományos és a magyar kémiai kutatás helyzete

Szeretnék most befejezésül néhány szót szólni a magyar természettudományos kutatás és a magyar kémia jelenlegi helyzetéről. Az 5. táblázatban láthatók a Magyarországon az utóbbi években kutatásra és fejlesztésre fordított összegek; az adatokat az Akadémia által készített parlamenti beszámoló tervezetéből emeltem ki. A számok reálértékben és százalékokban, tehát az inflációt figyelembe véve mutatják ezeket az összegeket. Az adatok azt szemléltetik, hogy ha 1988-ban 100 egységnyi pénzt költöttünk összesen kutatásra és fejlesztésre (ezen belül a kutatóintézetek 31, a felsőoktatás 15 és a vállalkozások 54 egységet), akkor miként alakultak ezek az összegek ehhez az alapadathoz viszonyítva a rákövetkező években. Látható, hogy a kutatóintézeti támogatás reálértékben a '88. évnek közel 1/3-ára csökkent. A felsőoktatás csökkenése kevésbé látványos és '93-ban megállt, azóta van egy szerény növekedés. A fejlesztésre és kutatásra költött pénz a vállalkozásokon belül csökkent a legdrasztikusabban, de ott is már '93-ban mintha elérték volna a minimumot és '94-ben elindult egy enyhe emelkedés. Van tehát talán már egy kis fény az alagút végén.

5. táblázat

Kutatási és fejlesztési (K+F) ráfordítások Magyarországon (reálértékek, relatív %-ban)

	Kutatóintézetek	Felsőoktatás	Vállalkozások	Összesen
1988	31.3	15.0	53.7	100
1989	28.7	14.4	39.0	82.1
1990	23.7	13.1	25.9	62.7
1991	18.3	11.8	18.0	48.1
1992	17.8	11.7	14.6	44.1
1993	14.7	11.3	12.6	38.6
1994	13.8	12.5	14.8	41.1

Forrás: Beszámoló a magyar tudomány helyzetéről, 1996 (Akadémiai parlamenti beszámoló tervezete)

Ilyen restriktív körülmények között hogyan tudott helytállni a magyar természet-tudományos és azon belül a kémiai kutatás? A 6. és 7. táblázatok mutatják ennek a szomorú tudománypolitikának az "eredményét"; az adatokat Braun Tibor és munkatársai két cikkéből vettem át.

A 6. táblázatban látható, hogy a magyar természettudományos közlemények száma 1980 és 1993 között fokozatosan csökkent. Még jelentősebb a csökkenés, ha számukat viszonyítjuk a világ összes publikációinak számához, mert az utóbbi viszont növekedett.

6. táblázat

A magyar természettudományos kutatás helyzete

	1980-84	1985-89	1989-93
közlemények száma	10801	8812	8586
a világ %-ában	0.53	0.40	0.33
várható relatív idézettség (V)	0.61	0.71	0.83
tényleges relatív idézettség(T)	0.50	0.52	0.59
T/V	0.82	0.73	0.71

Forrás: Braun T. *et al.*, Scientometrics 29 (1994) 299; 33 (1995) 263

A csökkenés mértéke az országok relatív sorrendjében a harmadik legjelentősebb csökkenés. Nem is merem megmondani, hogy melyik az a két ország, amely e tekintetben megelőz minket. Érdekes a várható relatív idézettség alakulása. Ez a szám azt tükrözi, hogy általában milyen színvonalú folyóiratokban publikáltak a magyar kutatók: minél nagyobb ez a szám, annál jobb folyóiratokban publikáltak. Itt szerencsére egyértelműen pozitív változás látható. A magyar kutatók tehát megtanultak publikálni. A tényleges relatív idézettség, vagyis hogy az abban a folyóiratban várható idézettséghez képest milyen idézettséget értek el, szerényebb növekedést mutat és ezért a kettőnek a hányadosa sajnos csökkent. Ez nagyon durván lefordítva azt jelenti, hogy a magyar kutatók megtanultak ugyan publikálni, tehát egyre jobb folyóiratokban publikálnak, de a publikációk idézettsége nem növekszik ezzel arányosan. Ha nagyon kritikus akarnék lenni, azt mondhatnám, hogy a publikációk minősége nem javul annyira, mint a publikációs stratégia. Ez azonban nem volna teljesen igazságos, mert ebben a jelenségben az is szerepet játszik, hogy az amerikaiak, akik azokban a folyóiratokban megjelenő cikkek zömét írják és az idézetek túlnyomó többségét adják, természetesen saját barátaikra hivatkoznak elsősorban. Nem manipulatív indokok alapján, hanem egyszerűen azért, mert azok munkáját jobban ismerik. Ezért talán soha nem is várhatjuk el, hogy elérjük az ő számaikat.

7. táblázat
A magyar kémiai kutatás helyzete

	1980-84	1985-89	1989-93
közlemények száma	2710	2427	2630
a világ %-ában	1.02	0.86	0.72
várható relatív idézettség(V)	0.72	0.78	0.82 [1.05]
tényleges relatív idézettség(T)	0.63	0.60	0.64 [0.97]
T/V	0.87	0.77	0.78 [0.92]

[] : a fizikai kémia részadata

Forrás: Braun T. *et al.*, *Scientometrics* 29 (1994) 299; 33 (1995) 263

A 7. táblázat mutatja, hogy a magyar kémia helyzete hasonló. A közlemények száma ugyan nem változott lényegesen, de a világ kémiai közleményeinek számához mérten a csökkenés mégis jelentős, mert a kémiában is egyre több cikk jelenik meg. Itt is a relatív csökkenés mértéke az országok sorrendjében sajnos a harmadik legnagyobb, de némi vigaszul szolgálhat, hogy ezen a területen nem olyan rossz hírű országok előznek meg minket, mint az előző esetben. A várható relatív idézettség növekedett, mert a kémikusok is egyre jobb folyóiratokban publikálnak, de a tényleges relatív idézettség lényegében változatlan maradt. A kettő hányadosa ezért itt is enyhe csökkenést mutat, azaz a tendencia hasonló, bár kissé kedvezőbb, mint az egész magyar természettudományos kutatásé. Talán levonható ebből az a számunkra kellemesen hangzó következtetés, hogy mi kémikusok egy kicsit jobban lépést tudunk tartani a tudomány fejlődésével, mint a magyar kutatás általában. Felhívnam itt még a figyelmet az utolsó oszlopban szögletes zárójelben szereplő adatokra, amelyek a magyar fizikai kémikusok 1989-93-ban elért teljesítményét minősítik és amelyek egyértelműen nagyon szépek (sajnos a korábbi évekről ezek az adatok hiányoznak). Ezek szerint jelenleg – legalábbis ezen tudománymetriai mutatók – a kémián belül Magyarországon a fizikai kémia a legerősebb.

Tisztelt Kollégáim, befejezésül néhány személyes dolgot szeretnék elmondani. Utoljára állok itt mint osztályelnök. Szeretném felhasználni ezt az alkalmat, hogy megköszönjem az Osztály valamennyi tagjának, és tanácskozó tagjának, meghívottjának, a magyar kémikusok valamennyi képviselőjének, akikkel kapcsolatban álltam, a munkámhoz nyújtott segítséget. Úgy éreztem, hogy mindig támogatást kaptam és ez nagyon jól esett. Munkám során bizonyára követtem el hibákat, ezekért most elnézésüket kérem. Hibáim száma csak azért nem volt nagyobb, mert rendkívül nagy segítséget kaptam az Osztály titkárságától, elsősorban Zemplénné Papp Éva tudományos titkártól. Amikor kicsit oldottabb volt a hangulat és ez szerencsére elég gyakran előfordult, mondtam is neki, hogy ha én vagyok Pinokkió akkor ő a tücsök. Ő volt az én lelkiismeretem, aki mindig figyelmeztetett arra, hogy mi az, ami még nincs rendben. Akkor azután akár tetszett, akár nem, azt igyekeztünk rendbe tenni.

Köszönöm a figyelmüket.

TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAK

100 éve ismerjük a magsugárzást Eredmények, árnyoldalak, a jövő lehetőségei

Szabadváry Ferenc, az MTA levelező tagja
Becquerel és kora

Vértes Attila, az MTA levelező tagja
A nukleáris tudomány csomópontjai

Szatmáry Zoltán, a fizikai tudományok doktora
A nukleáris energiatermelés mai problémái és perspektívái

Környei József, a kémiai tudomány kandidátusa
Radioaktív nuklidok „in vivo” orvosi alkalmazásai

Varga Kálmán, a kémiai tudomány kandidátusa
Elektrokémiai módszerek és nyomjelzéstechnika kombinált alkalmazása
szilárd/folyadék határfelületek vizsgálatára

Sáfrány Ágnes, tudományos munkatárs (MTA Izotópkutató Intézet)
Sugárkémiai módszerek alkalmazása a gyógyászatban használható polimerek
előállításában

Süvegh Károly, a kémiai tudomány kandidátusa
Pozitronannihilációs spektroszkópia

Ormai Péter, osztályvezető (Paksi Atomerőmű Rt.)
Az atomerőművi radioaktív hulladékok elhelyezése hazánkban

Solymosi József, a hadtudomány doktora
A hazai radioanalitika az atomerőmű tisztaságáért

ELŐADÁSOK

BECQUEREL ÉS KORA (Az atom kétezeréves története)

SZABADVÁRY FERENC

az MTA levelező tagja
BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszék

Az elmúlt évszázad a természettudományok gyors fejlődését hozta és a tudomány ennek megfelelően nagyon meg volt magával, eredményeivel elégedve. Akkor a század végén 1895 novemberében jött Röntgen a maga rejtélyes röntgen sugárzásával aminek híre, alkalmazása villámgyorsan bejárta a világot. Hiszen egy-két hónappal a felfedezés után már Magyarországon is röntgeneztek és kipróbálták orvosi alkalmazását. A röntgensugárzás természete, oka sok nyitott kérdést tartalmazott, melyekre még jó ideig nem volt kielégítő magyarázat. Egy francia fizikus, Henri Becquerel (1852-1908) arra gondolt, hogy a katódcső fluoreszkáló felületéről kiinduló rejtélyes sugárzás talán valahogy összefügg a fluoreszkálással. Hátha minden fluoreszkáló anyag kibocsát hasonló sugárzást. Volt laboratóriumában egy uránkáliumszulfát kristálya, amelyről tudott, hogy megvilágítva fluoreszkál. Kitétte a kristályt a Nap fényének, s rátett egy fekete papírba csomagolt fényképező lemezt. Megelégedéssel állapította meg, hogy elképzelése helyesnek tűnt. Az előhívott lemezen láthatóvá vált a kristály formája. 1896. február 24-én bejelentette megállapítását a Francia Tudományos Akadémiának. A röntgenhez képest ez a bejelentés semmiféle különösebb figyelmet nem keltett, nem-hogy a világban, még tudományos körökben sem. Pedig a felfedezés tudományos fontossága messze felülmúlta a röntgenét. Hiszen megváltoztatta az akkor uralkodó egész fizikai világképet. Mint John Strutt mondta századunk elején, "azt hittük, hogy már megismertük a természetet, s csak néhány félreeső sarok kitakarítása van hátra, s most úgy tűnik kezdhethük az egészet előlről". Mert a világ anyagi egységének vagy különbségének évezredes, s akkor éppen megoldottnak látszott kérdését dúlta fel a Becquerel-i kísérlet, illetve annak következményei. Kicsit vissza kell ehhez mennünk a történelemben odáig, ameddig a tudományoknak általában vissza kell menniök, ha alapvető kérdések merülnek fel, nevezetesen a régi görögökig. Ez a filozófálgatásra és vitatkozásra rendkívül hajlamos nép, már a természetnek, s a társadalomnak szinte minden problémáját felvetette és megvitatta. A természet jelenségeinek végtelen

változatossága ellenére már hirdették görög bölcselek a világ anyagi egységét. Bármilyen eltérés is van az egyes tárgyak megjelenése, tulajdonságai között, szemünk előtt zajlanak le átváltozásaik egyikből-másikba. Így élő szervezetnél a magból növény, melegítésnél a vízből gőz lesz, a szőlőből meg bor és ecet is lehet, kövekből fémek állíthatók elő stb. Mindezen átalakulások úgy magyarázhatók, hogy az anyagokban van valami közös, az őselem. Az őselemről, a végsőről számtalan elképzelést hagytak ránk, ezek közül kettő lett jelentős a további fejlődés szempontjából. Az egyik Demokritosz (460-370) nevéhez fűződik. Eredetiben nem maradt fenn műve, csupán más szerzők tollából ismerjük. Magáról Demokritoszról sem tudunk sokat, mint azt, hogy sokáig élt és sokfelé járt a világban. Elmélete szerint minden anyag végtelen sok atomból áll. E név is minden valószínűség szerint tőle származik, az atomon görög szóból, ami szétvághatatlant, ha úgy tetszik oszthatatlant jelent. Az atomok állandó mozgásban vannak az üres térben. Az atomok között nincs minőségi különbség, a tárgyak különbsége atomjaik száma, alakja és rendje szerinti különbségektől függ. E nézet legrészletebben és költőien Lucretius Carus római költő *De natura c.* költeményében maradt fenn, bizonyítékaul annak, hogy eléggé elterjedt akkoriban. Fontosabb jövő várt viszont Arisztotelész "világ" elképzelésére. Arisztotelészről már sokat tudunk i.e. 384-ben Stagiraban, Makedóniában született. Apja Fülöp király udvari orvosa volt. Fülöp meghódította egész Görögországot, így Athén is makedón uralom alá került, ám továbbra is a tudás fővárosa maradt. Arisztotelész is odament tanulni. Platont hallgatta, aki előadásait Akademosz athéni polgártól bérelt házban és kertben tartotta. E polgár nevét örököltette meg az akadémia szó. Fülöp király hazahívta Arisztotelészt és trónörökös fia, Sándor nevelésével bízta meg, akiből később világhódító Nagy Sándor lett. Hálásan gondoskodott Athénbe visszatért tanítójáról, évi 800 talentumot biztosított neki kutatásaihoz. Ez volt a király legmaradandóbb befektetése, mert Arisztotelész műve évezredekig túlélte és máig sok tekintetben érvényes. Arisztotelész a világbirodalom számos városában tartott ügynököket, hogy referáljanak neki arról, ami ott van: csillag, növény, állat stb. Abból írta a mai tudománynak szinte minden ágát érintő műveit, amelyekben mindent megírt akkori nézetek szerint és mindennek ellenkezőjét is. Ezért tudta Aquinoi Szent Tamás a középkorban kiválogatni és kialakítani belőle az Egyház földi filozófiáját, a skolasztiát és tudott belőle Marx is meríteni. Arisztotelész előadásait Athénben Apolló Lykeion isten ligetében tartotta, ebből lett a líceum szó. Nagy Sándor halála után Athénben zendülés tört ki a makedón megszállók ellen. A "makedón ügynök" Arisztotelész is menekülni kényszerült, Kis-Ázsiába ment és ott is hunyt el csakhamar 322-ben 61 éves korában.

Arisztotelész négy alapelemet képzelt el, melyek az őselemből képződtek négy őstulajdonság hatására, melyek mindegyike két-két őselemmel egyesülve jött létre.

A száraz és meleg hatására a tűz, a száraz és hideg hatására a föld, a hideg és nedves hatására a víz, a nedves meg melegből a levegő.

A négy alapelem különböző aránya okozza a tárgyak különbségét és átalakulását. Evvel nagyon sok jelenséget egész jól lehetett értelmezni. Ebből fejlődött ki az alkémia is. Arisztotelész szerint pl. az ércek a Föld mélyében alakulnak ki a föld és víz egyesüléséből, melyből a tűz segítségével lehet fémeket előállítani. Minél több tűz van benne, annál nemesebb a fém.

Valahol a hellenisztikus Egyiptomban, ahol nagy tudással rendelkeztek a gyógyszerészetben, kozmetikában és egyéb gyakorlati területen, támadhatott valakinek az ötlete, hát akkor próbálkozzunk nem nemes anyagokba több tüzet bevinni, s földet kiűzni. És ennek elérése céljából kitalálták a laboratóriumot és benne elkezdtek kísérletezni. Ez egy nagyon fontos dolog tudományaink fejlődésére nézve.

Arisztotelész nézetei Aquinoi Szent Tamás révén "stabilizálódtak", s kizárólagosan uralkodtak a XV-XVI. századig különösen az egyetemeken. Akkor feléledtek Demokritosz elképzelései. A német Daniel Sennert (1572-1637) és a francia Pierre Gassendi (1592-1635) ennek úttörői. Kicsit módosítottak. Gassendi szerint pl. az atomok egyesülési helyzetétől is függ, hogy mi keletkezik, legelőször kis képződmények, ezeket ő molekuláknak nevezte és azok egyesüléséből különböző és egyre nagyobb testek. A XVIII. század fizikusai aztán eljátszottak avval, hogy hogyan egyesülnek mechanikusan az atomok, hogy van csillagalaku atom, s abba hatol be a hegyes atom, meg van mindenféle atom, kis kampókkal meg csavarokkal ellátottak is, s azok egyesülnek ilyen mechanikusan.

A kémia közben Boyle és Lavoisier révén eljutott a kémiai elem fogalmáig: "Elemnek nevezem mindazokat az egyszerű és eredeti testeket, melyeknek egyikét sem lehet a másikból előállítani, s melyé az összetett testek bonthatók" – írta Boyle.

Az atomot és az elemet John Dalton hozta össze (1766-1844), ő kidobta az őselemet, vagy ha úgy tetszik, több tucat különböző végső alkotórészt vezetett be. Az egyes elemek atomjait.

John Dalton szegény kvéker takács fiaként született egy kis faluban, ahol még iskola sem volt, a szomszéd faluba kellett átgyalogolnia, hogy egyáltalán írni-olvasni megtanuljon. Később sem végzett semmiféle felsőbb iskolát, nem volt semmilyen oklevele, ennek a nagy hírnévre szert tett, külföldön is elismert tudósnak, aki végtelenül szerény és szegény és egyedül maradt életében. Egy kvéker iskolába járhatott később, amiért ott dolgoznia is kellett, de könyvtár is volt. Csakhamar kitűnt különösen matematikai tudásával. Manchesterben egy gyenge tanulóknak matematikai kurzust adó magán tanintézetet hirdetett és ebből élt egész élete során. Mellette mindenfajta, főleg matematikai, fizikai, kémiai kutatást folytatott, többnyire elméletben, hiszen megfelelő

laboratóriuma nem volt. Első előadását a Manchesteri Filozófiai és Szépirodalmi Társaságban tartotta 1794-ben. "Furcsa megfigyelések a színek látásával kapcsolatban". Ebben beszámolt a színvakságról, amit saját magán figyelt meg, s azóta is "daltonizmusnak" hívja az orvostudomány. 1805-ben jelent meg "A new system of chemical philosophy" c. könyve, melyben megfogalmazta a daltoni atomelméletet. Ennek lényege ismert, hisz ezt tanultuk mindnyájan. Hogy ma tanítják-e még, azt nem tudom. Lényege ugye az, hogy minden kémiai elem saját anyagi atomokból áll. Ugyanazon kémia elem atomjai mindenben egyformák, de más kémiai elemektől különböznek. Az egyes elemek atomjai valamiféle kis tömör valamik, golyócskák. A vegyületek különböző elemek atomjainak egyesüléséből keletkeznek. S még egy fontos, önálló gondolata volt. A különböző elemek atomjai súlyukban is különböznek. Ezek a súlyok persze nem mérhetők, de viszonylagosan megállapíthatók az akkor már ismert súlyarány törvényekből, amelyeket ezzel meg is lehet magyarázni. Dalton meg is próbálta megadni a viszonylagos súlyokat a korabeli analitikai eredményekből kikövetkeztetve úgy, hogy a legkönnyebb elemnek, a hidrogénnek atomsúlyát egynek vette. 37 elemre kiszámolt eredményei természetesen nem voltak pontosak, a szén 5-nek, az oxigén 7-nek, a vas 38-nak stb. adódott. Számos tudós el tudta fogadni Dalton elméleteit, de volt, mint pl. Davy, aki élesen támadta. Az őselem hipotézis azonban még nem tűnt el, annál is kevésbé, mert egy másik kortárs tudós William Prout (1786-1850) 1815-ben azt fejtette ki, hogy Dalton rendszere jó és értelmezhető úgy, hogy az őselem tulajdonképpen a hidrogén és a többi elem atomjai az atomsúlyban jelentkező számú hidrogénatomot tartalmaznak. Számos kémikus lelkesedéssel fogadta e régi alapokat valamilyen formában megtartó elképzelést. Ám ha így lenne, akkor csak egész számúak lehetnének az atomsúlyok.

Igen ám, de közben más tudósok is foglalkoztak atomsúly meghatározásokkal, köztük legpontosabban a nagy analitikus Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) s itt bizony törtszámú atomsúlyok is kijöttek. Prout, még inkább egyik lelkes híve Thomas Thomson (1773-1852) Berzelius törtszámjegyű atomsúlyait egyszerűen egész számokra kerekítette és így közölte könyvében, megjegyezve, hogy Berzelius eredményei hibásak voltak. Nem egyedülálló Thomson a tudománytörténetben, hogy egy tudós egy neki kedves elméletét kísérletileg is minden áron igazolni akarja és minden áron kihozza azt, amit ő képzel, nem is okvetlen rossz szándékból, hanem mert saját nézetét annyira biztosnak tekintette, hogy szinte beleolvasta a kísérlet eredményeibe. Berzelius persze nem nyelte le a dolgot. Bebizonyította, hogy az ő atomsúlyai a jók, Thomson állítása hamis. A tények beszéltek, Thomson lejáratta magát, s vele Prout nézete is. Pedig ma már tudjuk, hogy közelebb állt a valósághoz, mint Dalton elképzelése az elemekről és vegyületekről. Dalton atomelmélete stabilizálódott. Mengyelejev (1834-1907) a hatva-

nas években közzétett periódusos rendszere azonban megint csak felkeltette egyes agyakban a gyanút, hogy mégiscsak kell különböző elemi atomok között valami közösnek lennie. Than Károly Kísérleti chemia elemei c. 1897-ben megjelent kitűnő könyvében olvashatja a periódusos rendszer ismertetése után: "Egyes buvárok azt tartják, hogy a periódusos rendszer azzal a hypothesisal magyarázható, mely felteszi, hogy csak egyféle őanyag van és hogy ennek különféle módon történt megsűrűsödéséből keletkeztek az egyes chemiai elemek. Ha feltesszük, hogy maga az őanyag csak egyféle atomokból áll és, hogy ezek különféle számban és különféle, de törvényszerű csoportosulás szerint sűrűsödtek össze chemiai atomokká, akkor a periódusos rendszer okát csakugyan megérthetjük. Ilynémű okoskodások azonban a tudomány mostani fejlettségében mindenesetre koraiak és meddők is..."

Nem voltak bizony koraiak. Amikor ezt Than Károly leírhatta, Becquerel már valamelyik uránra tett fotólemezt vizsgálhatta. Térjünk vissza tehát Becquerelhez.

Henri Becquerel tudós családból származott. A nagypapa, Antoine Cesar a Museum d'Histoire Naturelle-en volt a fizika professzora és 1840-ben lett a Tudományos Akadémia tagja. Az elektromosság ásványokra gyakorolt hatásának vizsgálatával foglalkozott. Apja Alexandre Edmond Becquerel a Conservatoire des Arts et Métiers-en és a Museum d'Histoire Naturelle-en volt a fizika professzora, s 1863-tól a Francia Tudományos Akadémia tagja. A diamágnesség és a lumineszcencia területén ért el jelentős eredményeket. A mi Henrikünk Párizsban született 1852. december 15-én, az Ecole Polytechnique-en végezte tanulmányait, mérnöki oklevelet szerzett. A főiskolán kezdte tudományos tevékenységét, majd apja 1891-es halála után mintegy családi örökségként kinevezték a Conservatoire des Arts et Métiers és a Musée d'Histoire Naturelle fizika professzorává. A francia tudósok bámulatos módon tudták halmozni professzori állásaikat, s ez ma is így dívik. A mi Becquerelünk 1894-ben még a Ponts et Chaussée nevű mérnöki főiskolának, végül 1895-ben meg az Ecole Polytechnique-nek fizika professzori állását is betöltötte. És természetesen 1889-ben a Francia Tudományos Akadémiának is tagja lett. A teljesség kedvéért megjegyzem, hogy lexikonok még Henrikünk egy Paul nevű unokaöccsét is számontartják, aki szintén egyetemi professzor lett, de a családi tradíciótól eltérően nem fizikus, hanem botanikus.

No, miután Henrik 42 éves korában megszerezte negyedik professzorságát, Röntgen sugarától ösztönözve nekiállt még egy röntgen körüli elképzelését igazolni. Röntgen 1895 novemberében tett és 1896 január elején publikált felfedezéséről Becquerel január 20-án szerzett tudomást, amikor az akadémia ülésén két orvostag bemutatta egy kéz röntgenképét, melyet ők készítettek. Röntgen felfedezése ugyanis bámulatos gyorsasággal lett ismert a világon. Tudjuk, hogy Eötvös Loránd kezének röntgenképét még korábban, január 16-án mutatták be egy előadói ülésen Budapesten.

Említettem, hogy a nagypapa az elektromosság ásványokra gyakorolt hatását, a papa pedig a lumineszcencia jelenségét vizsgálta. Így nem csodálhatjuk, hogy Henri eszébe jutott a röntgen sugár és a lumineszcencia közt valamilyen összefüggést feltételezni. Hála a nagypapának kéznél voltak lumineszkáló ásványok az örökölt tanszéken, gyorsan nekikezdhettek elképzelése kipróbálásának. 1896. február 24-én benyújtott egy közleményt az Akadémiának, hogy az uranilszulfát kristályok foszforeszkálása egy a röntgen sugárzáshoz hasonló sugárzást iniciál, amely a fekete papírba csomagolt fotólemezt megfeketíti. Folytatta a kísérletezést. Március 2-án újabb kísérlethez kezdett. Ám beborult az ég. Betette a szintén fekete papírban tárolt kristályt meg a fotólemezt a sötét szekrénybe, ahol az nem fluoreszkált. Ám az előhívott fotólemez mégis feketén mutatta a kristály formáját. Min múlik egy felfedezés? Lám azon, hogy éppen káliumuranilszulfátot vett ki az ásványgyűjteményből, s nem más fluoreszkáló ásványt, meg azon, hogy Becquerel mint írta, csupán szokásból, a rend kedvéért előhívta ezt a lemezt is, jóllehet elgondolása szerint azt nem érthette sugárzás, mivel sötétben az uranilszulfát nem bocsátott ki iniciáló sugárzást. Megpróbálta magyarázni úgy, hogy a behatoló új sugárzás tovább él, egy ideig, úgymond tárolja egy ideig az iniciáló fluoreszkálás energiáját, de aztán ezt a magyarázatot is elvetette. Becsülettel megírta egy újabb közleményben tévedését és értetlenségét az új megállapítás kapcsán. Tovább folytatta a munkát. Megállapította, hogy ionizáló sugárzásról van szó. Megolvastotta a kristályt és még számos kísérletet végzett. Megállapította, hogy nem fluoreszkáló uránásványok is sugárzást bocsátanak ki, aztán azt, hogy tiszta urán háromszor olyan erős sugárzást bocsát ki, mint az uranilszulfát. A sugárzás tehát az urán elemi tulajdonságaihoz tartozik, az atomból származik, még pedig az atomok olyan részéből, melyet a kémiai reakciók nem befolyásolnak. Ez a megállapítás tehát már szükségszerűen feltételezi, hogy az atomnak szerkezete van, amely kémiai úton nem ismerhető meg. Eddig jutott 1896-ban, mely évben gyors egymás után 6 közleménye jelent meg a Comptes rendus de l'Academie des Sciences c. folyóiratban. Még a következő években is folytatta kísérleteit, ám közben belépett a dologba egy Párizsban tanuló lengyel diáklány, Marie Sklodovska (1867-1934) és az ő eredményei messze nagyobb figyelmet keltettek, mint Becquerel munkái, tulajdonképpen a Curie házaspár révén fedezte fel a nyilvánosság, beleértve a tudományos nyilvánosságot is, Becquerel munkáját.

Marie Sklodovska Varsóban született, apja tanár volt. Varsó Oroszországhoz tartozott, ott nők még nem járhattak egyetemre. Ne kritizáljuk ezért az oroszokat túlságosan, hiszen nálunk is csak 100 éve, 1895-ben nyílt lehetőség, hogy az orvosi és bölcsészeti karra nők felvétethessenek! Marie nővére már korábban Párizsba ment, ott orvos lett és férjhez ment. Meghívták Marie-t jöjjön hozzájuk, s ott tanuljon. 1891-ben el is mert Párizsba, s ott az egyetemen 1893-ban fizikai, 1894-ben matematikai licenciátust

szerzett. Ezután egy ösztöndíj támogatásával fémek magnetizmusát kutatta az Ecole de Physique Chimie Industrielle-en. Ott volt laboratóriumvezető Pierre Curie (1859-1906), akit már régebben ismert. Hamar szerelem bontakozott ki köztük. 1895-ben összeházasodtak, 1897-ben megszületett idősebb leánya, Irén, aki szintén bevonult a tudománytörténetbe és a Nobel-díjasok körébe. Persze addigra anyjának már két Nobel-díja is volt, egy fizikai meg egy kémiai. A férj, Pierre, szerény, visszahúzódó, csak a tudománynak élő tudós volt. Már voltak tudományos eredményei, mint pl. a piezoelektromosság felfedezése. A feleség úgy tűnik, volt a merészebb gondolkodású, s ötletgazdagabb. A szerencsés szülés után doktori disszertáció témáját kellett keresni. Marie találta ki, hogy Becquerel munkáját kellene folytatni. Mert az, hogy az uránszurokérc erősebb sugárzást bocsát ki, mint az uránvegyület, csak úgy magyarázható, hogy abban még egy sugárzó anyag kell, hogy legyen. Pierre Curie helyeselt, mert ő bátyjával egy rendkívül érzékeny piezoelektromos kvarcmérleget konstruált 1881-ben, mely igen gyenge elektromos áramot is jelezni tudott, és alkalmas volt a regisztrálásra. Számos elemet vizsgáltak így, de csak a tórium esetében észleltek sugárzást. Uránszurokércben azonban mutatkozott valami gyanús. A kénhidrogénnel leválasztott csapadék 400-szor erősebben sugárzott a tiszta uránnál, azt a Fresenius módszerrel tovább vizsgálva a bizmut leválasztása jelentkezett még erősebben. Itt feltételeztek egy új sugárzó elemet, melyet poloniumnak kereszteltek Marie szülőhazájáról, Lengyelországról. Ám színképelemzéssel nem sikerült akkoriban igazolniok ennek létét. De nem volt elegendő uránszurokérc. Ilyet csak Csehországban Joachimstaalban (Jachinov) lehetett szerezni. Ismeretség révén az Osztrák Akadémia közbenjárására az osztrák kormány rendelkezésre bocsátott 1 tonna ill. 0,1 tonna uránszurokércet. A források különböző mennyiséget említenek, én a kisebbet tartom valószínűnek. A fuvart Curie-ék fizették.

Hát ennek az uránszurokércnek analízise, szétválasztása csodálatos analitikai teljesítmény volt. Frakcionált kristályosítás továbbá nedves úti elválasztás volt a módszer, de nem lombikokban, poharakban, hanem fazekakban. És milyen laboratóriumban kellett dolgozniuk! Az iskola azelőtt kórház volt, az udvaron még ott állt a hullakamra. Abban dolgoztak. Ostwald egy útján e laboratóriumot felkereste. Így írt róla: "A laboratórium valami kereszteződése volt a lóistállónak és egy krumpliveremnek. Ha nem láttam volt a dolgozóasztalon kémiai eszközöket, komolyan azt hittem volna, hogy csúfot űznek belőlem." Nyomon követve az elválasztások során a sugárzást az a Fresenius szerinti negyedik osztály szulfát csapadékánál jelentkezett és az uránénál 3 milliószor erősebb volt. Ám a feldolgozott uránérc tömegének csak 1%-án tette ki. Karbonátos feltárás, sósavas lepárlás útján sikerült az új elemet BaCl_2 -dal keverten szeparálni, s abból többszörös frakcionált kristályosítással néhány gramm tiszta BaCl_2 -hoz, azaz sugárzó kloridhoz jutni. 1898 novemberi dátummal megjelent az évi harma-

dik cikkükben "Sur une nouvelle substance fortement radioactive contenu dans la pechblende". A címben magában két dolog érdekes. Egyrészt, hogy itt szerepel először a radioaktív szó, amelyik egyértelműen Marie Curie alkotása, a másik meg az, ami engem meglepett, hogy e cikkben nem két, hanem három szerző szerepel, a harmadik bizonyos Bémont. Őröla annyit sikerült megtudnom, hogy Pierre Curie fiatal tanársegéde, aki kémikus volt és az analitikai szétválasztásokban vett részt. Több nyoma nincs a kémia történetben!

Becquerel, aki közben eltávolodott e területtől, Curie-ék munkája nyomán visszatért az urán sugárzáshoz. Megállapította, hogy a sugárzás egy része mágneses térben eltéríthető, s mivel Thomson 1897-ben definiálta az elektront, elektronsugárzásnak minősítette azt. Debiérne, Curie-ék munkatársa a BaCl_2 -ban egy újabb sugárzó elemet talált 1899-ben, ezt actiniumnak nevezte el. Ennél erősen észrevehető volt az, rövid felezési ideje folytán, ami a rádiumnál jóval kevésbé észlelhető volt, nevezetesen, hogy a sugárzás az időben gyengül, vagyis az elem instabil. Közben az urán és tórium bomlási sorának alapján egy csomó új sugárzást észleltek a különböző kutatók, s mindegyikben egy új elemet véltek találni, s azoknak nevet is adtak, annak ellenére, hogy esetleg néhány nap alatt eltűnt.

Belépett a kutatók közé egy fiatal új-zélandi születésű fizikus Ernest Rutherford (1871-1937), aki Cambridge-ben szerezte oklevelét, majd ott is dolgozott a híres Cavendish laboratóriumban Thomson mellett. Ott értesült Becquerel és a Curie-ék munkájáról. 1898-ban megpályázta és elnyerte a kanadai Montreal McGill egyetemének fizikai tanszékét. Ott fedezett fel Owennel a tórium mellett egy radioaktív gáznemű anyagot, megfigyelve, hogy nyitott edényben tartott tórium aktivitása az idővel csökken. Rutherford és Soddy ezt a gázt cseppfolyósítva megállapították, hogy a nemes gázok közé tartozik. 1902-ben kifejtették a kémia addigi Dalton-féle alapelvét megdöntő nézetüket, hogy a rádium más elemmé alakul át. A kémiai elem tehát nem a végső, tovább nem alakítható test. Állításukat Ramsay és Soddy igazolták, amennyiben spektroszkópiailag kimutatták 1903-ban, hogy a bomlás során radon és hélium keletkezik. Ha pedig az elem nem a végső, akkor az atom sem lehet az, s Rutherford 1910-ben elő is állt az atom szerkezetét a naprendszerrel összehasonlító elképzelésével.

Itt azonban abba kell hagynom, mert több könyvnyire sűrűsödtek közben az ez utáni felfedezések halmazai, melyek új világképet teremtettek és új korszakot, az atomkorszakot.

Még röviden a szereplőkről: 1903-ban Becquerel, valamint Pierre és Marie Curie fizikai Nobel-díjat nyertek, melynek átadásán Marie betegsége miatt, utóbbi kettő nem tudott részt venni. Ugyanezen évben Marie Curie ugyanezen témában megvédte doktórátusát. Pierre Curie-t 1904-ben kinevezték a Sorbonne fizikai tanszékére. Marie Curie

ugyanezen évben megszülte második gyermekét, Évát, majd férje asszisztenseként dolgozott. Pierre-t 1905-ben megválasztották a Francia Tudományos Akadémia tagjává. 1906. áprilisában meghalt, elgázolta Párizsban egy söröskocsi. Marie Curie-t nevezték ki tanszéki utódának hosszú vita után, mivel, hogy nő. Az első női professzor volt Franciaországban. 1910-ben akadémiasságra is pályázott, de elutasították ugyancsak azért, mert nő, csak 1922-ben lett beválasztva, ugyancsak első nőként az Akadémiába. Közben kémiai Nobel-díjjal is kitüntették. Az első tudós volt, aki kétszer kapta e magas elismerést. 1934-ben hunyt el a radioaktív sugárzás korai kutatóinak betegségében, leukémiában. Ugyanebben hunyt el már régebben 1908-ban Becquerel. Nála derült ki a radioaktív sugárzás veszélyessége. Becquerel egyszer kevés rádiumot kért Curie-től és azt mellényzsebében hordta néhány napon át. Testén igen nehezen javuló égési sebeket észlelt. P. Curie erről szintén saját testén kívánt meggyőződni. Ugyanezt tapasztalta. Az ennek nyomán induló orvosi kutatás megállapította, hogy a rádium a ráksejteket is roncsolja. Kezdték a rákterápiában alkalmazni. Amerikai cégek megakarták venni P. Curie-től az előállítási eljárást. Ám Curie kijelentette: "A rádium elem. Ne gazdagítson egyeseket. A rádium mindenkié!" Ellenszolgáltatás nélkül közrebocsátotta előállítási eljárását.

Még annyit: Feltűnő, hogy mennyire fizikusok foglalkoztak a korai időben az új jelenséggel. Ennek szerintem két oka volt. A kémikusok zöme szerves kémiai szintézisekkel foglalkozott akkoriban mind az egyetemeken, mind a kialakult óriási és jó keresetet biztosító szerves kémiai nagyiparban. Másrészt ekkor hirdette meg a nagytekintélyű Wilhelm Ostwald a maga energetizmus tanát, mely szerint minden energia. Az anyag is energia, az atom is az. Pont rosszkor hirdette ezt, hiszen évezredes hit és felfedezés után az atom ekkor mutatta meg először kísérletileg is létezését.

A NUKLEÁRIS TUDOMÁNY CSOMÓPONTJAI

VÉRTES ATTILA

az MTA levelező tagja

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Magkémiai Tanszék,

Bevezetés

Becquerel felfedezése, 1896-ban, olyan vizsgálatsorozatokat indított el, amelyek során kiderült, hogy az anyag bonthatatlan építőkövének hitt atomnak szerkezete van és az bomlásra, átalakulásra is képes. A XX. század kezdetével együtt indult a nukleáris tudomány, amely a század egyetemes természettudományának jelentős részévé vált és más tudományterületekre is, különösen a fizikára és kémiára, nagy hatást gyakorolt.

A nukleáris tudomány elsősorban a fizika részévé vált, létrehozva a magfizika tudományterületet. A kémia eredményei és módszerei folyamatos és hatékony támasza és segítője volt a magfizikának és ez az együttműködés alakította ki a radiokémiát. (A továbbiakban bemutatok olyan példákat, amikor kémiai módszerek alkalmazásával sikerült fontos magfizikai felfedezést tenni. Pl.: maghasadás.) A magfizika eredményeinek jelentős része visszajut, alkalmazást nyer a kémia különböző részterületein; létrehozva ezeknek az alkalmazásoknak a tudományterületét, a magkémiát. (Például a magreakciókkal kapcsolatos eredmények finomítják az aktivációs analitika módszereit, vagy a γ fotonok visszalökődés mentes magrezonancia abszorpcióján alapuló Mössbauer-spektroszkópia igen hatékony módszere a kémiai szerkezetkutatásnak is.)

Jelen dolgozat célja, hogy a XX. századon átívelő nukleáris tudomány fontosabb eredményeit, felfedezéseit és azok esetleges kölcsönhatásait felsorolja és bemutassa.

Ez a vállalkozás egy vaskos könyv terjedelmét igényelné, így a jelen dolgozat keretei csak a kitűzött cél vázlatának összeállítását teszik lehetővé. Ezek a körülmények motiválták a nukleáris tudomány csomópontjainak táblázatos felsorolását. (Lásd I. táblázat)

1. táblázat
A nukleáris tudomány fontosabb eredményei

A 2. oszlopban szereplő nevek aláhúzása azt jelzi, hogy ki kapta a 3. oszlopban feltüntetett Nobel díjat. A név és az évszám után zárójelben lévő (k) és (f) betűk mutatják, hogy kémiai, vagy fizikai Nobel díjjal tüntették ki az adott felfedezést, illetve személyt. Ha két név és két Nobel díj szerepel, akkor a nevek és Nobel díjak sorrendje megegyezik.

A Nobel díjjal kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy annak indoklásában nem mindig a jelen táblázat 4. oszlopában feltüntetett felfedezés szerepelt. Előfordult, hogy a díjat egy más tudományterületen elért eredményért ítélték oda. Ezekre az esetekre a szöveges rész felhívja a figyelmet.

felfedezés éve	A felfedezők neve	A Nobel díj éve	A felfedezés
1896	<u>Becquerel (f)</u>	1903 (f)	Az urán radioaktivitása
1898	<u>Maria Skłodowska (f, k)</u>	1903 (f)	^{84}Po ; ^{88}Ra
	<u>Pierre Curie (f)</u>	1911 (k)	
1899	Debiérne		^{89}Ac
1901	Giesel		
1900	Rutherford	1908 (k)	^{86}Rn ; α és β sugárzás
1901	<u>Becquerel (f)</u>	1903 (f)	γ - sugárzás
	<u>M. Curie(f, k)</u>	1911 (k)	
1911	Rutherford	1908 (k)	α - szóródás
1912	Wilson	1927 (f)	Ködkamra
1913	Hevesy György	1943 (k)	Nyomjelzéstechnika
1913-16	Soddy	1921 (k)	A radioaktív izotópok kémiai tulajdonságai
1919	Rutherford	1908 (k)	$^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + \text{H}$ $^{14}_7\text{N}(\alpha + p) {}^{17}_8\text{O}$
1923	Compton	1927 (f)	Compton effektus

A felfedezés éve	A felfedezők neve	A Nobel díj éve	A felfedezés
1928	Geiger Müller		GM-számláló
1928	Dirac	1933 (f)	Pozitron e^+
1932	Anderson	1936 (f)	
1932	Chadwick	1935 (f)	Neutron
1932	<u>Urey</u> Brickwedde Murphy	1934 (k)	Deutérium
1932	Cockcroft	1951 (f)	Az atommagok átalakítása gyorsított részecskékkal $0.4 \text{ MeV } ^1\text{H} + ^7\text{Li} \rightarrow 2^4\text{He}$
1934	Pauli Fermi	(1945) (f) (1938) (f)	Neutrínó $n \rightarrow p + \beta^- + \bar{\nu}$ $p \rightarrow n + \beta^+ + \nu$
1934	<u>Frederic Joliot Curie</u> <u>Irene Curie</u>	1935 (k)	$^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, n)^{30}_{15}\text{P}$
1934	<u>Cherenkov</u> <u>Frank</u> <u>Tamm</u>	1958 (f)	Cherenkov sugárzás
1934	Szilárd Chalmers		Forróatom kémia
1935-36	Hevesy	1943 (k)	Aktivációs analízis
1935	<u>Yukawa</u>	1949 (f)	
1937	Neddermeyer <u>Anderson</u>	1936 (f)	Mezonok
1935	Weizsäcker		Nukleonok kötési
1966	Myers Swiatecki		energiájának leírása

A felfedezés éve	A felfedezőik neve	A Nobel díj éve	A felfedezés
1938	Lawrence	1939 (f)	Rádioaktív izotópok előállítása ciklotronnal
1938	Bethe	1967 (f)	Magreakciók elmélete, energia felszabadulása csillagokban
1938 (dec. 17.)	<u>Hahn</u> Strassman (Meitner)	1944 (k)	Maghasadás neutronok hatására
1940	<u>McMillan</u> <u>Seaborg</u> Kennedy	1951 (k)	${}_{93}\text{Np}$, ${}_{94}\text{Pu}$ előállítása és vizsgálata
1940-44	Rabi	1944 (f)	Az atommag mágneses tulajdonságainak leírása
1940-45	Oppenheimer és munkatársai		Atombomba Alamagordo 20.000 t TNT
1940-48	Blackett	1948 (f)	Magfizikai kutatások
1942	Fermi	1938 (f)	Atomreaktor (Chicago)
1944	<u>Mc Millan</u> Veksler	1951 (k)	Szinkrotron > 1000 MeV
1946-50	Powell	1950 (f)	Újabb mezonok felfedezése
1949	<u>Wigner</u> <u>Goeppert-Mayer</u> <u>Jensen</u>	1963 (f)	Az atommag szerkezete hűjmodell
1950-52	<u>Bloch</u> <u>Purcell</u>	1952 (f)	Az atommagok mágneses tulajdonságainak részletesebb leírása

A felfedezés éve	A felfedezők neve	Nobel díj éve	A felfedezés
1952	Teller és munkatársai		Hidrogénbomba
1953	<u>Bohr</u> <u>Mattelson</u> <u>Reinwater</u>	1975 (f)	A kollektív részecskemozgás az atommagban
1953	<u>Reines</u> Cowan	1995 (f)	A neutrino kísérleti kimutatása
1955	<u>Serge</u> <u>Chamberlain</u>	1959 (f)	Antiproton
1957-65	Fowler	1983 (f)	Magreakciók elméleti és kísérleti vizsgálata
1958	Mössbauer	1961 (f)	Mössbauer-effektus
1959			Lenin atomjégtörő
1960-65	Gell-Mann	1969 (f)	Elemi részecskék köölcsönhatásai
1961			Félvezető detektor
1964	<u>Cronin</u> <u>Fitch</u>	1980 (f)	A K-mezonok bomlásánál felfedezett szimmetria sértés
1964-1967	<u>Glashow</u> <u>Salam</u> <u>Weinberg</u>	1979 (f)	Az elemi részecskék közötti gyenge és elektromágneses köölcsönhatások elméletének fejlesztése
1969			Takamak fúziós reaktor (Szovjetúnió)
1968-72	<u>Friedman</u> <u>Kendall</u> <u>Taylor</u>	1990 (f)	A kvarkok létének kísérleti igazolása
1972			300 GeV-os proton gyorsító Batavia (USA)

A felfedezés éve	A felfedező neve	A Nobel díj éve	A felfedezés
1974	<u>Richter</u> <u>Ting</u>	1976 (f)	Újabb, nehéz elemi részecskék felfedezése
1968-80	Charpak	1992 (f)	A sokszálú proporcionális detektor kifejlesztése
1983	<u>Rubbia</u> <u>Van der Meer</u>	1984 (f)	A gyenge kölcsönhatásokat közvetítő W és Z részecskék felfedezése
1949-1991	<u>Brockhouse</u> <u>Shull</u>	1994 (f)	A neutron-spektroszkópia és diffrakció továbbfejlesztése

A nukleáris tudomány kialakulása

Megjegyzések az 1. táblázathoz

A rádioaktivitás felfedezésének körülményeivel, a jelen kötetben, Szabadváry Ferenc professzor dolgozata foglalkozik részletesebben. Ezuton csak arra a kiemelkedő eredményre szertnék én is utalni, hogy Maria Sklodowska a fizikai (1903) és a kémiai (1911) Nobel díjat is elnyerte az első, természetes, radioaktív elemek, kémiai elválasztási módszerek (együttkristályosítás) segítségével történt felfedezéséért.

Rutherford 1911-ben elkezdett, az α -sugarak szóródását tanulmányozó vizsgálataiból derült ki az atommag létezése, alakult ki a modern atomszerkezet.

Ugyanebben az évben Magyarországon is elindultak a nukleáris kutatások. A Királyi Magyar Tudomány Egyetem II. sz. Kémiai Intézetében (vezetője: Dr. Lengyel Béla) megalkult a Radiológiai Laboratórium. Vezetője Dr. Weszelszky Gyula lett, aki 1917-ben egy 200 oldalas könyvet publikált a Rádioaktivitás címmel. A könyv borítólapját az 1. ábra szemlélteti.

A Wilson által kifejlesztett ködkamra az ionizáló sugárzások detektálását és tanulmányozását segítette.

Lett. n. 1085

L. ii.

A
RÁDIÓAKTIVITÁS

IRTA

WESZELSZKY GYULA DR.

A MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT XXIII. ÉVFOLYAMÁNAK
MELLÉKLETE

52 KÉPPEL



Budapesti K. M. Tudomány Egyetem
II. sz. Chemical intézetének könyvtára

BUDAPEST

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT KIADÁSA
BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16
1917

1. ábra. Weszelszky Gyula könyvének borítólapja

Nuklid jele	Történelmi elnevezés és jel	Bomlásmód	Bomlási félidő
$^{232}_{90}\text{Th}$	tórium (Th)	α, γ	$1,41 \cdot 10^{10}$ ó
$^{228}_{88}\text{Ra}$	mezotórium-1 (MsTh_1)	β^-, γ	5,77 ó
$^{228}_{89}\text{Ac}$	mezotórium-2 (MsTh_2)	β^-, γ	6,13 ó
$^{228}_{90}\text{Th}$	radiotórium (RdTh)	α, γ	1,913 ó
$^{224}_{88}\text{Ra}$	tórium-X (ThX)	α, γ	3,64 n
$^{220}_{88}\text{Rn}$	tóriumemanáció (Tn) toron	α, γ	55 s
$^{216}_{84}\text{Po}$	tórium-A (ThA)	α, β^-	0,158 s
$^{212}_{83}\text{Bi}$	—	α	$3 \cdot 10^{-4}$ s
$^{212}_{82}\text{Pb}$	tórium-B (ThB)	β^-, γ	10,64 ó
$^{212}_{83}\text{Bi}$	tórium-C (ThC)	α, β^-, γ	60,6 p
$^{212}_{84}\text{Po}$	tórium-C' (ThC')	α	$3,04 \cdot 10^{-7}$ s
$^{208}_{81}\text{Tl}$	tórium-C'' (ThC'')	β^-, γ	3,1 p
$^{208}_{82}\text{Pb}$	tórium-D (ThD) tóriumólom	—	—

2. ábra. A természetes rádioaktív bomlássor (Tórium - (4n) - sor)

Hevesy György, F. Paneth társaságában publikálta az első, a rádioaktív izotópok nyomjelzéstechnikai alkalmazását bemutató dolgozatát [1]. A természetben előforduló Tórium (4n) -sor (2. ábra) tagjaként található ThB (^{212}Pb) és az Urán (4n+2) - sorban (3. ábra) lévő RaD (^{210}Pb) izotópot használták ólomsók oldhatóságának meghatározására vízben:

$$\text{PbCrO}_4: 5 \times 10^6 \text{ g/100 cm}^3$$

$$\text{PbSO}_4: 4 \times 10^{-3} \text{ g/100 cm}^3$$

$$\text{PbS}: 8 \times 10^{-5} \text{ g/100 cm}^3$$

Hevesynek az a felismerése indította el ezt a mérésorozatot, hogy a ThB és RaD izotópok kémiai tulajdonságait az ólommal megegyezőnek találta. Érdekes megjegyezni, hogy ezek az eredmények még Soddy eredményeinek publikációi előtt születtek.

Az öndiffúzió fogalmát szintén Hevesy vezette be és az első méréseket a ^{210}Pb segítségével ólomban végezte.

Nuklid jele	Történelmi elnevezés és jel	Bomlásmód	Bomlási félidő
$^{238}_{92}\text{U}$	urán-I (U_I vagy UI)	α, γ	$4,5 \cdot 10^9$ é
$^{234}_{90}\text{Th}$	urán- X_1 (UX_1)	β^-, γ	24,1 n
$^{234}_{91}\text{Pa} \rightarrow ^{231}_{91}\text{Pa}$	urán- X_2 (UX_2) urán Z (UZ)	β^-, γ β^-, γ	1,17 p 6,75 ó
$^{231}_{92}\text{U}$	urán-II (U_{II} vagy UII)	α, γ	$2,47 \cdot 10^5$ é
$^{230}_{90}\text{Th}$	ionium (Io)	α, γ	$8,0 \cdot 10^4$ é
$^{226}_{88}\text{Ra}$	rádium (Ra)	α, γ	1600 é
$^{222}_{86}\text{Rn}$	rádiumemanáció (Rn)	α, γ	3,823 n
$^{218}_{84}\text{Po}$	rádium-A (RaA)	α, β^-	3,05 p
$^{214}_{82}\text{Pb} \rightarrow ^{214}_{83}\text{Bi}$	rádium-B (RaB) —	β^-, γ α	26,8 p 1,3 s
$^{214}_{83}\text{Bi}$	rádium-C (RaC)	α, β^-, γ	19,7 p
$^{214}_{84}\text{Po} \rightarrow ^{214}_{81}\text{At}$	rádium-C' (RaC') rádium-C'' (RaC'')	α β^-, γ	$1,64 \cdot 10^{-4}$ s 1,3 p
$^{210}_{82}\text{Pb}$	rádium-D (RaD) radioólom	α, β^-, γ	21 é
$^{210}_{83}\text{Bi}$	rádium-E (RaE)	α, β^-	5,01 n
$^{206}_{80}\text{Hg} \rightarrow ^{206}_{81}\text{Tl}$	—	β^-, γ	7,5 p
$^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow ^{206}_{81}\text{Tl}$	rádium-F (RaF) rádium-E'' (RaE'')	α, γ β^-	138,4 n 4,19 p
$^{206}_{82}\text{Pb}$	rádium-G (RaG)	—	—

3. ábra. Természetes rádioaktív bomlássor, urán - $(4n + 2)$ - sor

A nyomjelzéstechnika a természettudományok minden területén alkalmazást nyert és jelenleg is igen széles körben alkalmazott technika. (Jelen kötetben két dolgozat mutat be ilyen kutatásokat.)

Rutherford felfedezése 1919-ben az atomok átalakíthatóságának lehetőségére világított rá.

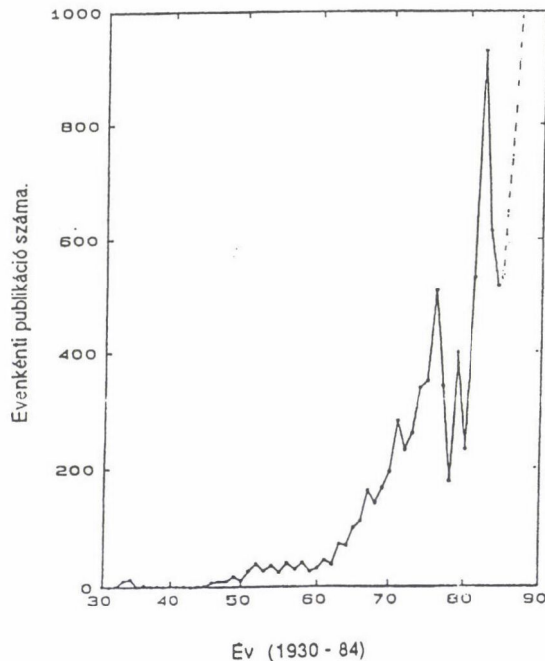
A Compton szóródás felfedezése egy új kutatási iránynak, a sugár–anyag kölcsönhatások tanulmányozásának a nyitányát jelentették.

A GM-számlálók kifejlesztése a mag sugárzások detektálási lehetőségeit bővítették, lehetővé téve a sugárintenzitások mérését is.

A pozitronok létezését, elméleti megfontolások alapján, Dirac jósolta meg 1928-ban [2]. Kiszámította ugyanis az elektron relativisztikus energiáját:

$$E = c\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}$$

ahol c a fénysebesség vákuumban, p az elektron impulzusa és m_0 a nyugalmi tömege. Az egyenletnek egy pozitív és egy negatív megoldása is van és ebből következtetett Dirac arra, hogy az elektronnak egy antirészecskéje is létezik. (Dirac a Nobel díjat 1933-ban nem ezért a munkájáért kapta.) A pozitront négy évvel Dirac jóslata után fedezte fel Anderson, aki a kozmikus sugárnyomokat vizsgálta meg 1300 db fotólemezen, és 15 db olyan nyomot talált, amelyeket pozitív töltésű, de a protonnál könnyebb részecskék okozhattak [3]. Ezek a kísérleti eredmények bizonyították a pozitron létezését. A pozitronokkal, illetve azok annihilációjával foglalkozó, évente megjelenő dolgozatok számát a 4. ábra szemlélteti.



4. ábra. A pozitronannihilációval foglalkozó évenkénti publikációk száma.

A pozitronok nyomjelzéstechnikai alkalmazásának szép példája a pozitronemissziós tomográf (PET), amely az agy orvosi diagnosztikájának leghatásosabb eszköze. (Magyarországon 1993 óta, Debrecenben működik egy ilyen berendezés.)

A neutronok felfedezésével, ami az atommagot alkotó egyik nukleon, a természet-tudomány anyagképeben a részletek tovább finomodtak.

Az izotópeffektusokkal foglalkozó tudományterület kialakulása szempontjából fontos esemény volt, hogy Urey 1932-ben spektroszkópiai vizsgálatai során felismerte, hogy a hidrogén Balmer vonala mellett egy igen kis intenzitású vonal is található, ami egy hidrogén izotóptól származik [4]. Ez az izotóp külön nevet kapott, ez lett a deuterium.

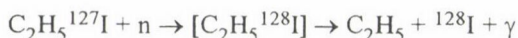
A Cockroft által, 1932-ben elvégzett kísérlet kitágította az atom(mag)-átalakítások lehetőségét; bemutatta és bizonyította, hogy gyorsított részecskékkel is lehet megreakciókat végrehajtani.

A béta bomlásnál, a spin - és energiamegmaradást tanulmányozva, ismerte fel Pauli a kistömegű, töltés nélküli részecske, a neutrínó, létezésének szükségét. Ezt a feltételezést Fermi elméleti számításokkal is megerősítette [5]. A neutrínó kísérleti kimutatása csak az atomreaktorok kifejlesztése után, 1953-ban sikerült Reines és Cowan kísérletei révén [6]. Az atomreaktorokra azért volt szükség, mert azokban igen nagymennyiségű béta bomlás játszódik le. (Megjegyzendő, hogy Pauli és Fermi Nobel díjának indoklásában nem szerepelt a neutrínó és Reines 1995-ben kapott Nobel díjat a neutrínó kísérleti kimutatásáért.)

A nyomjelzéstechnika alkalmazásának széleskörű elterjedését a kémia, a fizika, a műszaki tudományok, a biológia és az orvostudományok területén a mesterséges radioaktív izotópok tették lehetővé. Ezért volt nagy jelentősége az első radioaktív izotóp ($^{30}_{15}\text{P}$) előállításának 1934-ben. Ezért az eredményért Frederic Joliot Curie és felesége Irene Curie egy évvel később kémiai Nobel díjat kaptak.

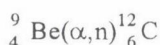
A Cherenkov sugárzás felfedezése az urán - só oldatok lumineszcenciája tanulmányozásának "mellékterméke" volt 1934-ben [7]. A jelenség értelmezését két elméleti fizikus: Frank és Tamm adta meg: 1937-ben [8]. Kimutatták, hogy ez a kékes-lila színű fény akkor keletkezik, ha elektronok egy adott közegben a fénynél nagyobb sebességgel haladnak. A Cherenkov sugárzás sokoldalú alkalmazási lehetőségére csak később derült fény, ezért Cherenkov, Frank és Tamm csak 1958-ban kaptak fizikai Nobel díjat.

Szilárd és Chalmers 1934-ben a Nature-ben publikálta az első forróatom-kémiai reakciót [9]. Ennek során etiljodidot neutronokkal sugároztak be és kimutatták, hogy a ^{127}I (n, γ) ^{128}I magreakciónál felszabaduló gamma foton visszalökődési energiája képes a jódatom kiszakítására a molekulából:

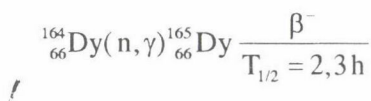


A visszalökődési energia, a forráatomok felhasználása kémiai kötések felhasítására és kialakítására, igen sok kutató érdeklődését és fantáziáját felkeltette. Ezért a forráatom-kémia tudományterülete gyorsan kialakult és népes nemzetközi konferenciák foglalkoztak a kutatások eredményeivel. Az utóbbi időben némileg csökkent az érdeklődés a forráatom - kémiai alapkutatások iránt, de ez az alkalmazásokat nem érinti.

Hevesy György nem csak a rádioaktív izotópokat alkalmazta elsőként nyomjelzésre, de Ő végzett először aktivációs analitikai vizsgálatokat is a 30-as évek közepén. A 3. ábrán bemutatott $(4n + 2)$ -es bomlási sor egy tagjának a $^{222}_{86}\text{Rn}$ nuklidnak az α -sugárzását és a Be céltestet használta fel a neutronokat szolgáltató magreakcióhoz:



Az így nyert neutronokkal a diszprózium és gadolinium analízisét végezte el a következő magreakciók segítségével:



Ezeknek a ritkaföldfémeknek az alkalmazását az tette lehetővé, hogy a természetes diszpróziumnak és gadoliniumnak 28%-a, illetve 25%-a a $^{164}_{66}\text{Dy}$ és $^{158}_{64}\text{Gd}$ nuklid és ezeknek nagy a neutronabszorpciós hatáskeresztmetszete.

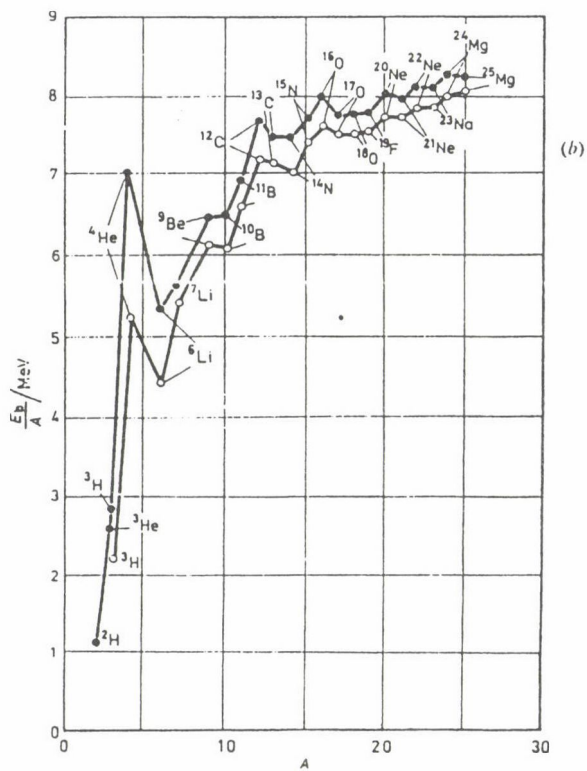
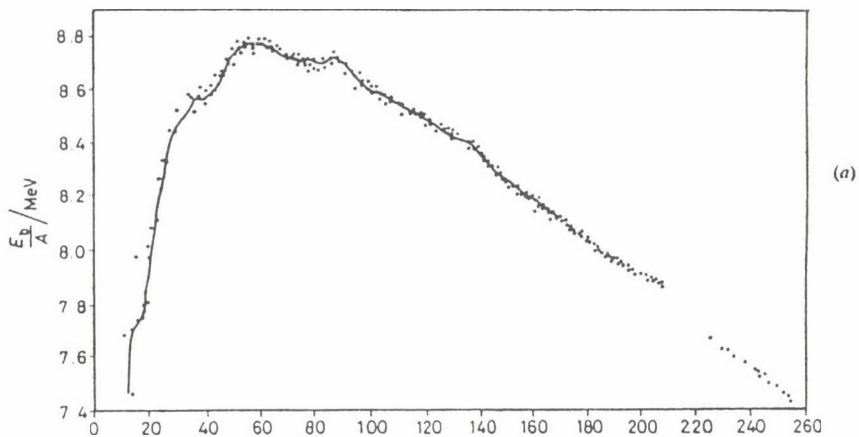
A magerők véges kiterjedését értelmezve jutott el Yukawa egy új részecske létezésének, a mezonoknak a feltételezéséig 1935-ben [10].

A kísérleti bizonyítást Neddermeyer és Anderson végezte 1937-ben.

A nukleonok kötési energiájának tömegszám-függését Weizsäcker tanulmányozta 1935-ben és kidolgozott egy félempirikus egyenletet, amely figyelembe vette a térfogati, felületi- és aszimmetria - energiát, a Coulomb taszítást és azt a megfigyelést, hogy a páros számú protont és neutron tartalmazó nuklidok stabilisabbak, mint a páratlan számúak [11]. Az egyenletet Myers és Swiatecki pontosította 1966-ban [12].

A nukleonok kötési energiája és a tömegszám közötti korrelációt az 5. ábra szemlélteti. Az ábra alapján jól látható, hogy a tömegszám változása (kis nuklidok fúziója, nagy nuklidok hasadása) jelentős energiafelszabadulással jár.

A ciklotronok felhasználása rádioaktív nuklidok termelésére, tovább bővítette a nukleáris módszerek terjedését a kutatásban, a technológiában és a gyógyászatban. Ez



5. ábra. Az egy nukleonra jutó kötési energia a tömegszám függvényében.
(a) O W.M.S. egyenlet alapján számított értékek. (b) Mért pontok

indokolja, hogy Lawrence 1939-ben fizikai Nobel díjat kapott, mert egy évvel korábban ciklotronnal, elsőként állított elő radioaktív nuklidot.

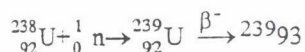
Bethe magreakciókkal kapcsolatos elméleti kutatásai tervezhetővé tették a magreakciókat és megmagyarázták a csillagokban lejátszódó energiefelszabadulásokat is [13]

A felfedezés, amit a kémia segített létrejönni, és amely nagy hatást gyakorolt a század fizikai-, műszaki-, hadi- tudományára és politikájára

A nukleáris tudomány 100 évének közepetáján fedezték fel a kutatók a neutronok hatására bekövetkező maghasadást. Az ebben rejlő igen intenzív energiefelszabadítás lehetőségét felismerve és felhasználva, a tudományterület arculata és hatása a társadalomra drámaian megváltozott.

A felfedezéshez vezető, korábbi kísérletek közül hármat emelek ki.

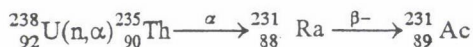
Fermi és munkatársai, Rómában sugározták az uránt neutronokkal [14, 15] és azt találták, hogy a $^{238}_{92}\text{U}$ neutronabszorpciója, majd béta bomlása, egy új 93-as rendszámú elemet, az eka-reniumot hozza létre:



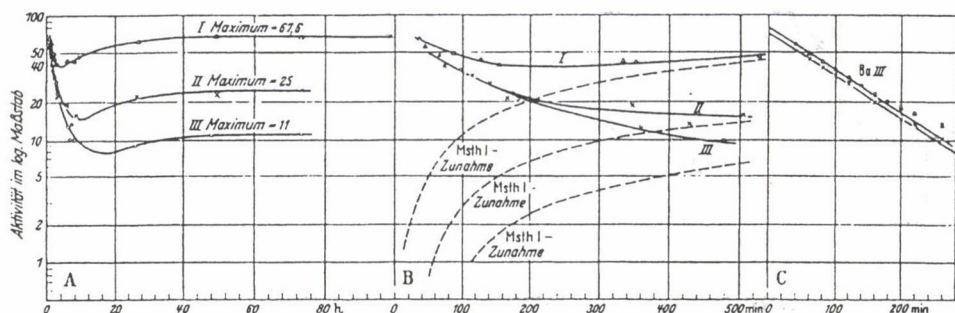
Ezért a munkájáért kapta Fermi a Nobel díjat 1938-ban. (Ebben a kísérletben már a maghasadás is benne volt, de akkor még ezt nem ismerték fel.)

Fermi eredményeit felhasználva, Hahn, Lise Meitner és Strassmann több transz-urán elemet is előállított. Ezek a 93-96-os rendszámú elemek sorra: eka-Re, eka-Os, eka-Ir és eka-Pt [16-18].

A következő fontos állomás Irene Curie és Paul Savitch munkája volt 1937-38 között [19-21]. A Párizsban elvégzett kísérletekben az jelentette a kihívást, hogy egy új 3,5 h felezésű idejű nuklidot találtak a neutronokkal besugárzott urán preparátumban. Az egyik feltevésük szerint a következő magreakció és bomlási sorozat játszódik le:



A berlini csoport is bekapcsolódott ebbe a vizsgálat sorozatba és az Irene Curie és Paul Savitch által feltételezett Ra képződést akarták bizonyítani. Tudták, hogy már Irene Curie szüleinek is kémiai elválasztási módszerrel, a Ba-sók frakcionált együtt-kristályosításával sikerült a Ra izotópokat elválasztani a bomlási sorok többi tagjától. Így Hahn és Strassmann is a neutronokkal besugárzott urán preparátumból bárium-klorid és bárium-bromid segítségével kívánták kinyerni a Ra izotópokat. A 6/A ábra három bárium-bromid frakció bomlási görbáját mutatja be, majd a B rész külön szemlélteti az indikátor ^{228}Ra anyaelem és a ^{228}Ac leányelem aktivitásait. Ha ezeket az



6. ábra. Három, egymást követő BaBr₂ frakció bomlási görbéje. (1938 december 17-én végzett mérés). Az "A" rész mutatja az eredeti bomlásgörbét. A "B" részben külön látszik az indikátor ²²⁸Ra leányelem, a 6,1 órás felezési idejű ²²⁸Ac aktivitásának változása az időben. A "C" részben bemutatott bomlásgörbéket a ²²⁸Ac aktivitásának kivonása után kapták. Ezek minden frakció esetén azonosak voltak és egy 86 perces felezési idejű nuklid jelenlétét jelezték. Erről a nuklidról később kiderült, hogy ez a ¹³⁹Ba. (Az ábra a [24]-es dolgozathoz lett átvéve az eredeti feliratokkal.)

aktivitásokat kivonták a bomlási görbéből, akkor minden frakció esetén egy 86 perces felezési idejű, azonos nuklidot kaptak, ami az ábra C részén van feltüntetve. (Ez az ábra az eredeti Hahn, Strassmann cikkből származik.) 1938 december 17-én jött az a gondolatuk, hogy az a nuklid, amelyik minden bárium-só frakcióban megtalálható, az maga is egy bárium izotóp. Ez pedig csak úgy lehetséges, ha az urán-mag felhasadt a neutronbesugárzás hatására. Ezt a feltevést publikálták [23, 24] és Hahn erről az eredményről Lise Meitnert is értesítette, aki akkor már Stockholmban élt. (1938 júliusában, zsidó származása miatt, elhagyta Németországot.) Otto Robert Frisch, aki Lise Meitnertől értesült a berlini eredményekről, néhány nap alatt elvégzett kísérleteivel megerősítette a maghasadás tényét és már 1939 január 16-án beküldött egy ilyen tartalmú dolgozatot a Natur-be [25, 26]. A 6. ábrán bemutatott eredeti jegyzőkönyvrészletben lévő "HURRAH" szócska jelzi, hogy milyen lelkes és feszült idegállapotban végezte Frisch a maghasadás fragmentjeinek fizikai kimutatását.

Az események ezután igen felgyorsultak, ugyanis a nukleáris tudomány művelői felismerték a mesterségesen kiváltható maghasadás jelentőségét. Tudták, hogy a maghasadással járó intenzív energiefel szabadulás hadászati jelentőséggel is bírhat és az emberi társadalom energiaszükségletének megoldásához is hozzájárulhat.

Amerikában három magyar származású tudós: Szilárd Leó, Wigner Jenő és Teller Ede, valamint a legnagyobb tekintélyű fizikus Albert Einstein kezdeményezésére jött létre a "Manhattan Project", hogy a neutronokkal kiváltott maghasadás segítségével, a

Uran (2)

Fr 13.1.39.

Gellen U-hydroxyd auf Cu-Kl. mit H_2O aufgemischt und in Kanne gelöst.
 α -Strahlen eben (?) = Teilchen hören mit Thyronen, wie früher, bei
 Vg 18 noch stark reagiert eben noch auf 3 V Späke.
~~es~~ reagiert sicher auf 15 V Späke

(1)	Vg 45°, kein Ra	15.52	3860	ϕ
		16.22	3060	
(2)	Ra 5, 5mm unter K	16.26	3861	
		16.34	61	1 Hurrah
		16.50	62	1. fast, man hört.
		17.00	63	

Akkum. des 1. Sittes $10^4 R$ (F. 13) mit $7 \times 10^7 R$ ~~oder~~ Kond. d. 2. Sittes 500
 mit 500 c. u. Strahlen des 1. Sittes zu hören. Bei 45 reagiert noch ganz wie
 früher auf 12 V Späke.

(3)	wie (2)	17.20	3894	3	HURRAH
(4)	Ra 10cm weg	30	3897	0	
(5)	wie (3)	40	97	4	
(6)	wie (4)	50	01	0	
(7)	wie (3), aber R2+3+5	18.04	01	6	
(8)	Ra 10cm weg	14	07	0	
		24	07		

7. ábra. Robert Frisch 1939. jan. 13-i jegyzőkönyvének egy részlete.

németeket megelőzve, bombát állítson elő. (A "Manhattan Project" létrejöttének előzményeit érdekesítően, részletesen és eredeti dokumentumokra támaszkodva írja le Marx György a Magyar Tudomány-ban [27]).

A bomba elkészült és 1945-ben Alamagordo-ban kipróbálták, Hirosimában és Nagaszakiban bevetették. Az első atomreaktort Ferni Chicagóban 1942-ben működésbe hozta és 1951-ben elkészült az első, energiatermelő atomreaktor és 1986-ban bekövetkezett a csernobili tragédia és ezek az események megtépázták a nukleáris tudomány báját.

Ettől az időtől kezdve egyre inkább gyanússá (sőt, időnként üldözötté) vált a nukleáris tudomány, de ezzel együtt megnőtt a katonai, politikai és általános társadalmi súlya is.

A mesterséges elemek

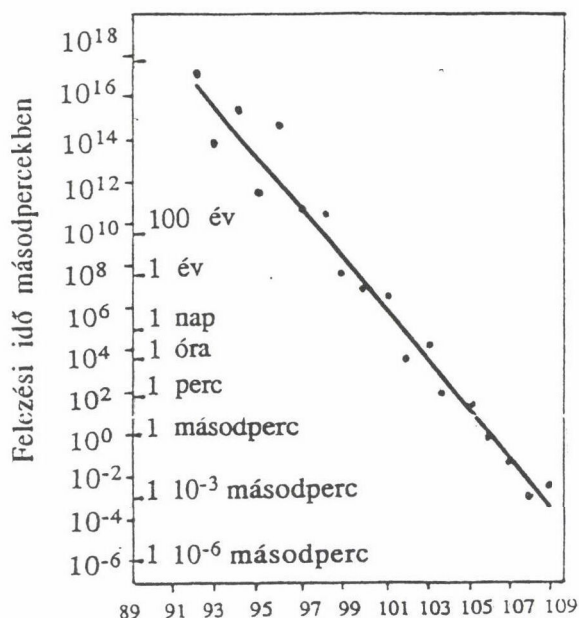
McMillan Seaborg és Kennedy 1940-ben kiproparálták az első transzurán elemeket a $_{93}\text{Np}$ -ot és a $_{94}\text{Pu}$ -ot és meghatározták ezek kémiai tulajdonságait. McMillan és Seaborg ezért a munkájukért 1951-ben kémiai Nobel díjat kaptak. (Ez volt ezideig az utolsó kémiai Nobel díj, amit nukleáris kutatásért adtak.)

Azóta a transzurán és a transzfermium elemeknek egész sorát állították elő a világ három "atomgyárában" Berkeley-ben, Dubna-ban és az utóbbi idő legaktívabb atomgyárában Darmstadt-ban. Az ezideig bizonyítottan létező transzfermium elemeket a 2. táblázat sorolja fel. Az új elemek elnevezésének az volt a tradíciója, hogy az új elem elnevezésére a felfedező tesz javaslatot és azt a IUPAC hagyja jóvá. Az utóbbi években azonban nehézségek támadtak a névadások terén. A dubnai csoport 1964-ben publikálta a 104-es rendszámú elem előállítását és ezt elnevezték Kurchatoviumnak. A $^{260}_{104}\text{Kn}$ nuklid felezési idejét $0,3 \pm 0,1$ s-nek adták meg. Berkeley-ben 1969-ben kimutatták,

2. táblázat

A transzfermium elemek felfedezésének helye és ideje

Transzurán elem rendszáma	A felfedezés helye	éve
101	Berkeley	1955
102	Dubna	1958
103	Dubna, Berkeley	1961
104	Dubna, Berkeley	1969
105	Berkeley, Dubna	1970
106	Berkeley, Dubna	1974
107	Darmstadt	1981
108	Darmstadt, Dubna	1984
109	Darmstadt	1982
110	Berkeley, Dubna, Darmstadt	1987
111	Darmstadt	1994-95
112	Darmstadt	1996. febr. 9.



8. ábra. Az elemek leghosszabb
élettartamú izotópjai felezési
idejének függése a
rendszámtól

hogy a 104. elem 260-as és 259-es tömegszámú izotópjainak felezési ideje rendre 0,02 s és 3,1 s. Így feljogosítva érezték magukat arra, hogy az elemet átkereszteljék Rutherfordiumnak (Rf). A IUPAC 1994-es balatonfüredi ülésén, kompromisszumként, elnevezte ezt az elemet Dubniumnak (Db). Ezt a döntést az Amerikai Kémikusok Egyesülete nem fogadja el. Ezért a IUPAC úgy határozott, hogy 1996. május 31-ig gyűjti a transzfermium elemek elnevezésére vonatkozó javaslatokat és 1997-ben a Bazeli közgyűlésén hoz végleges döntést. (Ezt a lehetőséget az MTA Kémiai Osztálya és Fizikai Osztálya is felhasználta arra, hogy javasolja, hogy Hevesyről is nevezzenek el egy transzfermiumot. Pl.: a 104. elemet, amelyik eka-hafnium és a Hf-ot Hevesy fedezte fel.)

Az elemek rendszámának növekedésével stabilitásuk exponenciálisan csökken. A 8. ábra a leghosszabb ideig élő izotópok felezési idejét mutatja a rendszám függvényében. Például a 105-ös elem leghosszabb életű izotópjának felezési ideje 1s. Ezt az elemet úgy lehet produkálni, hogy a GeV nagyságrendű energiára gyorsított ^{18}O nuklidokkal kell bombázni a $^{249}_{97}\text{Bk}$ magokat és 3×10^{14} db $^{18}_8\text{O}$ ionnal lehet nyerni 1 db 262-es tömegszámú és 105-ös rendszámú elemet. A bizonyítási eljárást igen gyors, automatikus, kémiai elválasztási módszerekkel lehet elvégezni [28]. Ez egy igen érdekes terület a "szupergyors és szupermikro kémiai analitikának".

Seaborg felépített egy olyan periodusos rendszert, amiben a felfedezett és felfedezésre váró transzfermium elemeket is elhelyezte [29]. Ezt a 9. ábra szemlélteti.

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha	106 Sg	107 Ns	108 Hs	109 Mt	110	111	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)
(119)	(120)	(121)	(154)	(155)	(156)	(157)	(158)	(159)	(160)	(161)	(162)	(163)	(164)	(165)	(166)	(167)	(168)

LANTHANIDES

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

ACTINIDES

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

SUPER- ACTINIDES

(122)	(123)	(124)	(125)	(126)									(153)
-------	-------	-------	-------	-------	--	--	--	--	--	--	--	--	-------

9. ábra. Az elemek Seaborg féle periódusos rendszere [28]. (A transzfermium elemek elnevezése és jele az Amerikai Kémikusok Egyesületének javaslata.)

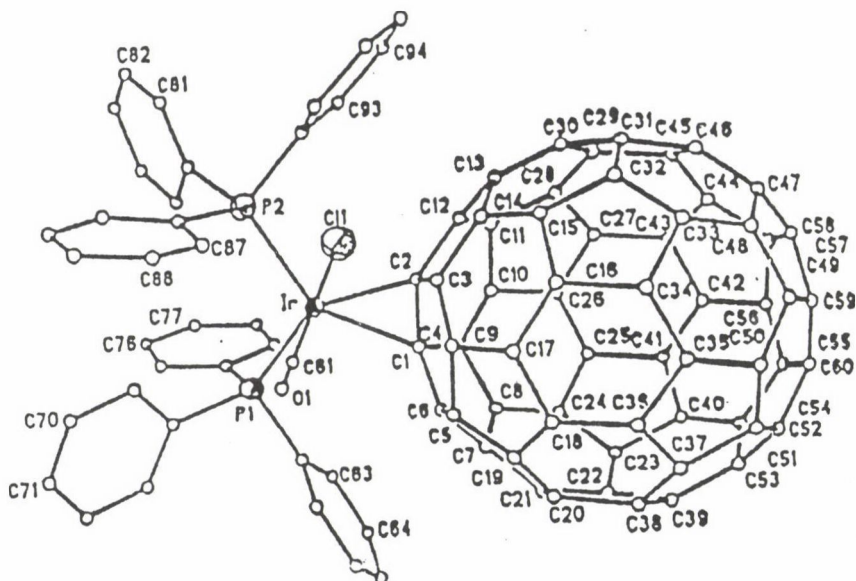
A fizika térnyerése

1951 óta, nukleáris kutatási eredményt nem jutalmaztak kémiai Nobel díjjal. Ugyanezen idő alatt 16 fizikai Nobel díjjal ismerték el 33 magfizikus kutatásait. Ez a statisztikai adat jelzi, hogy a század második felében a nukleáris tudomány egyre inkább a fizikához kapcsolódik. Ezeknek a kutatásoknak, leggyakrabban az a kísérleti technikája, hogy egyre nagyobb energiára felgyorsított, töltött részecskéket atommagokra lőnek és a szóródás mechanizmusának vizsgálata révén jutnak egyre részletesebb információkhoz az atommag szerkezetére vonatkozóan.

A kémia, mint segítőeszköz, természetesen továbbra is segítik ezeket a kutatásokat. Másrészt, a magfizika eredményeinek egy része átszivárog a kémia területére és ott hasznos, gyakran unikális kémiai analitikai, vagy szerkezetvizsgálati módszerré válik. Példának említem a prompt-gamma-aktivációs analitikát, a müonium-kémiát, a müon- spin- rotációt (- rezonanciát és - relaxációt) és a Mössbauer-spektroszkópiát. A gamma- fotonok visszalökődésmentes magrezonancia abszorpcióján (Mössbauer-effektus) alapuló szerkezetvizsgáló módszer alkalmazásával foglalkozó publikációk számának az alakulását szemlélteti a 10. ábra. A 90-es években már az évente megjelenő dolgozatok száma 2000 fölött van, és az ezideig megjelent publikációk összege kb. 35000. Ennek több, mint a fele kémiai probléma megoldásával foglalkozik.

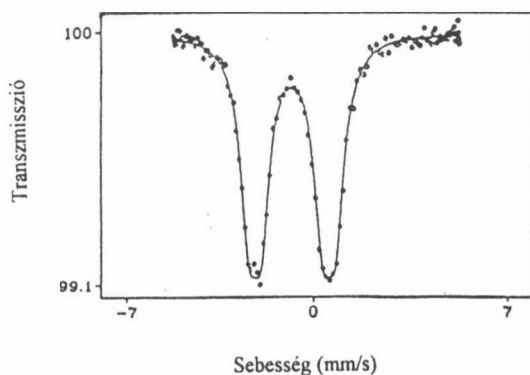


10. ábra. A Mössbauer-spektroszkópiát alkalmazó, évente megjelent publikációk száma 1958 és 1990 között

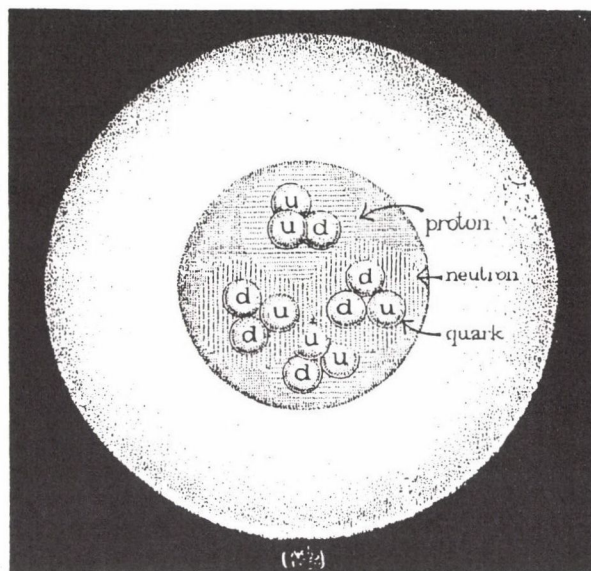


11. ábra. A kloro(karbonil) bisz(trifenilfoszfin) (buckminsterfulleren) iridium képlete. Az atomok számozását a röntgendiffrakciós szerkezetiíráshoz használták az eredeti dolgozatban [30].

A Mössbauer-spektroszkópia igen gyakran segíti a kémia fronttémáinak fejlődését is. Egy példát kiemelve a 11. és 12. ábrán bemutatom a kloro(karbonil) bisz(trifenilfoszfin) (buckminsterfulleren) iridium [30] szerkezeti képletét és annak Mössbauer-spektrumát [31]. Ebben az esetben, a Mössbauer-spektrumok segítségével a C_{60} ligandumok π -akceptor képességének erősségét lehetett megbecsülni.



12. ábra. A kloro(karbonil) bisz(trifenilfoszfin) (buckminsterfulleren) iridium ^{193}Ir Mössbauer-spektruma 4,2 K-cn [31].



13. ábra. A hélium atom magja, amint a d(down) és u(up) quarkokból és a "kötőanyagot" jelentő gluonokból felépül.

Az atommagokat felépítő elemi részecskék és azok kölcsönhatásainak felderítésében jelentős sikereket ért el a magfizika az utolsó két évtizedben. A kémikusok ritkán kerülnek kapcsolatba ezekkel az eredményekkel. Mégis, nekünk kémikusoknak is, egy atommagot leírva, már nem csak a nukleonokat (proton, neutron) illik figyelembe vennünk, hanem a quarkok, gluonok létezését is tudomásul kell vennünk. Például egy hélium atommagot a 13. ábra mutat be.

Befejező gondolatok

A rádioaktivitás felfedezése, a nukleáris tudomány kifejlődése nagy lendületet adott a természettudományok fejlődésének. (Pl.: a Rutherford szórás kísérletekből kialakult atomkép még jelenleg is használható). A nukleáris fizikai és kémiai eredményekért odaítélt Nobel díjak a XX. század összes fizikai és kémiai Nobel díjaknak közel az egynegyedét tették ki.

A század közepén, az atomfegyverek és atomreaktorok kifejlesztése beárnyékolta a tudományterület értékeit, de egyben nagy hatással volt a XX. század második felének műszaki, gazdasági és politikai arculatára is.

Reményeim szerint, a társadalom és a tudomány képes lesz kiküszöbölni a nukleáris tudomány káros hatásait.

Abban hiszek, hogy a XXI. században, a 3. évezredben, tiltott lesz mindenféle nukleáris fegyver gyártása és felhasználása, kifejlődik az energiatermelő atomreaktorok kiégett fűtőelemeiben lévő, hosszú felezésű idejű, radioaktív nuklidok átalakításának technológiája (pl. a gyorsítókkal előállított spallációs neutronok segítségével) és elkészül a fúziós energiatermelés technológiája is. Egy ilyen világban, a nukleáris-kémia, -fizika, - medicina és - energiatermelés igen nagy hasznára lehetne az emberi társadalomnak.

Irodalom

1. Hevesy Gy., Paneth, F.: Z. Anorg. Chem. 82, 223 (1913)
2. Dirac, P.A.M.: Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 361 (1930)
3. Anderson, C.D.: Phys. Rev. 41, 405 (1932)
4. Urey, H.C., Brickwedde, F.G., Murphy, G.M.: Phys. Rev. 39, 164 (1932)
39, 536 (1932) és 40, 1 (1932)
5. Fermi, E.: Z. Physik. 88, 161 (1934);
6. Reines, F., Cowan, C.: Phys. Rev. 90, 492 (1953); 92, 830 (1953)
7. Ėerenkov, P.A.: C.R. Acad. Sci. USSR 8, 451 (1934); 14, 101 (1937)
8. Frank, I., Tamm, I.: C.R. Acad. Sci. USSR 14, 109 (1937)
9. Szilárd, L., Chalmers, T.: Nature 134, 462 (1934)
10. Yukawa, H.: Proc. Physico - Math. Soc. Japan 17, 48 (1935)
11. von Weizsäcker, C.T.: Z. Physik. 96, 431 (1935)
12. Meyers, W.D., Swiatecki, W.J.: Nucl. Phys. 81, 1 (1966)
13. Bethe, H.: Phys. Rev. 55, 534 (1939)
14. Fermi, E.: Nature 133, 757 (1934)
15. Fermi, E., Amaldi, E., D'Agostini, O., Rasetti, F., Segré, E.: Proc. R. Soc. London 146, 483 (1934)
16. Meitner, L., Hahn, O., Strassmann, F.: Z. Phys. 106, 249 (1937)
17. Hahn, O., Meitner, L., Strassmann, F.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 70, 1374 (1937)
18. Hahn, O., Meitner, L., Strassmann, F.: Naturwissenschaften 26, 475 (1938)
19. Curie, I., Savitch, P.: J. Phys. Radium 8, 385 (1937)
20. Curie, I., Savitch, P.: C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 206, 906 (1938)
21. Curie, I., Savitch, P.: C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. 206, 1643 (1938)
22. Curie, I., Savitch, P.: J. Phys. Radium 9, 355 (1938)
23. Hahn, O., Strassmann, F.: Naturwissenschaften 27, 11 (1939)
24. Hahn, O., Strassmann, F.: Naturwissenschaften 27, 89 (1939)
25. Frisch, O.R.: Nature 143, 276 (1939)
26. Meitner, L., Frisch, O. R.: Nature 143, 239 (1939)
27. Marx Gy.: Magyar Tudomány 103, 228 (1996)
28. Schädel, M.: Science Spectra 1, 26 (1995)
29. Seaborg, G. T.: J. Radioanal Nucl. Chem. 203, 233 (1996)
30. Balch, A.L., Catalano, V. J., Lee, J.W.: Inorg. Chem. 30, 3980 (1991)
31. Vértes A., Gál M., Wagner, F.E., Tuczek, F., Gülich, P.: Inorg. Chem. 32, 4478 (1993)

A NUKLEÁRIS ENERGIATERMELÉS MAI PROBLÉMÁI ÉS PERSPEKTÍVÁI

SZATMÁRY ZOLTÁN

BME Nukleáris Technikai Intézet

A nukleáris energiatermelés legtöbbet vitatott kérdései a következők:

- az atomerőművek biztonsága,
- súlyos balesetek,
- radioaktív hulladékok elhelyezése.

A biztonságot illetően az előadás elsősorban a paksi atomerőművel, a súlyos balesetekkel kapcsolatban pedig – a 10 éves évfordulóra való tekintettel – a csernobili katasztrófával foglalkozik. A radioaktív hulladékokról – idő hiányában – nem lesz szó.

Az új generációs reaktortípusok kidolgozás alatt vannak, de már prototípusok is rendelkezésre állnak. Az előadás befejező részében ezek legfontosabb tulajdonságai-
val foglalkozunk.

1. Biztonság, balesetek atomerőművekben

Az atomerőművek biztonsága összetett kérdés. Az alábbiakban egyetlen (egyéb-
ként a ma leginkább vitatott) aspektusával foglalkozunk: balesetek. Az atomerőművi
baleseteknek két fő típusát szoktuk megkülönböztetni: megszaladás és a hűtőközeg
elvesztése (LOCA), amelyek legfontosabb ismérveit az 1. táblázatban összegezzük.
Mindkét balesettípus ellen kétféleképpen lehet védekezni: *aktív* módon, vagyis a reak-
torba beépített biztonsági rendszerekkel és *passzív* módon, vagyis a reaktor belső tulaj-
donságainak megfelelő kialakításával.

Megszaladás akkor következik be, amikor a reaktor a késő neutronok nélkül is szu-
perkritikus, vagyis $k_{eff} > 1 + \beta_{eff}$, ahol β_{eff} az effektív későneutron-hányad (értéke köze-
lítőleg 0,007). Ilyen baleset bekövetkezése üzemeltetői hibára, a biztonsági előírások és
az üzemviteli rend megsértésére vezethető vissza. A reaktor teljesítménye olyan gyor-
san kezd emelkedni, hogy a mechanikai beavatkozó szervek (szabályozórudak) szoká-
sos működési ideje (néhány tized másodperc) alatt a reaktorteljesítmény akár több ezer-
szeresére növekszik. Ezalatt a reaktorban *negatív visszacsatolások* kezdenek működni,

1. táblázat.
Atomerőművi balesetek fő típusai

típus	megszaladás	hűtőközeg elvesztése
ok	$k_{eff} > 1,007$	csőtörés vagy szivárgás
aktív védekezés	biztonságvédelmi rudak	vészhűtő rendszer
passzív védekezés	negatív reaktivitástényezők	a hűtőközeg nagy tömege
következmény	teljesítményugrás	túlmelegedés (zónaolvadás)
Hol?	Csernobil, 1986	TMI-2, 1979

amelyek k_{eff} -et biztonságos értékre (1,0 alá) viszik, és ezután a teljesítmény csökkenni kezd. Végeredményben egy teljesítményugrás zajlik le, amelynek leszálló ágában az automatikusan beeső szabályozórudak végleg lezárják a reaktort. Ez az utóbbi jelenti az aktív védekezést. A megszaladással szemben való passzív védekezést az említett negatív visszacsatolások jelentik.

A teljesítmény emelkedésekor több változás következik be, amelyek közül a legfontosabbak: emelkedik az üzemanyag és a moderátor hőmérséklete, a hűtőközeg felforr, vagyis üregek (buborékok) jelennek meg benne. A sokszorozási tényezőnek ezekre vonatkozó deriváltjait *reaktivitástényezők*nek (-együtthatóknak) nevezzük. A fenti felsorolás sorrendjében így beszélünk *Doppler-együtthatóról*, *a moderátor hőfoktényezőjéről* és *üregegyütthatóról*. Jól tervezett reaktorban mindegyiknek negatívnak kell lennie. A döntő természetesen a Doppler-együttható, hiszen az üzemanyag hőmérséklete késedelem nélkül követi a teljesítmény növekedését, tehát azonnal csökkenti a sokszorozási tényezőt. "Szerencsére" *a Doppler-együttható minden esetben negatív*. (Ha nem így lenne, ma egyetlen reaktor sem kapna üzemeltetési engedélyt.) Más a helyzet a többivel: értékük csak gondos tervezéssel tehető minden teljesítményen kellően negatívvá. A passzív védekezés tehát ugyanúgy tudatos tervezői munka eredménye, mint az aktív védekezés, vagyis a kellő számú és megfelelően elhelyezett szabályozórúd.

Az 1986-ban *Csernobil*-ban bekövetkezett baleset megszaladás volt, amelynek kiváltó okai olyan mértékű, sorozatban elkövetett operátori tévedések és szabályszegések voltak, amelyek csak a korabeli szovjet rendszer sajátosságaival magyarázhatók. Társa-

dalmi okok elemzése témánktól messze vezetne, ezért csak két műszaki tényezőt emelünk ki. A csernobili reaktorban *a névleges teljesítmény 20%-ánál kisebb teljesítményen az üregegyűthető pozitív* volt. Ez az adott reaktortípusra (vízzel hűtött, grafit-tal moderált, természetes urános reaktorokra) általában jellemző *típushiba*. A balesetet megelőzően ilyen teljesítményen végeztek a szabályok szerint meg nem engedett műveleteket, és ezért a reaktor megszaladt. A szabályozórudak beesésekor egy újabb konstrukciós hiba kezdett hatni: a rosszul *felépített rudak az esés kezdeti szakaszában k_{eff} -et nem csökkentették, hanem növelték*. Az eredmény közismert. Összefoglalásképpen tehát megállapítható, hogy sem a passzív, sem az aktív védekezés nem felelt meg az általánosan elfogadott tervezési alapelveknek.

Csernobillal kapcsolatban érdemes megjegyezni, hogy ezeket a kockázatos műszaki hiányosságokat a tervezők jelentős gazdasági előnyök érdekében vállalták. Az ilyen típusú (RBMK) reaktorokban nem kell reaktortartály, amely a ma túlnyomó többségben használt típusok legproblematisabb komponense. Ezen kívül az RBMK típusnál a teljesítménynek nincs gyakorlati korlátja. Jellemző, hogy az első RBMK reaktorok villamos teljesítménye rögtön 1000 MW volt, már épültek 1500 MW teljesítményűek, és a tervezőasztalokon feküdtek a 2000 MW-osak rajzai. Végül az akkori Szovjetunióban nem elhanyagolható szempont volt, hogy az RBMK alkalmas plutónium termelésére, tehát szükség esetén a katonai termelés szolgálatába állítható. (Más kérdés, hogy az RBMK reaktorokat sem ma, sem a baleset idején nem használták ilyen célra. A katonai és az energetikai felhasználás ugyanis egymásnak ellentmondó üzemvitelt kíván.) Ezeket a gazdasági előnyöket azért említettük meg, mert mindegyikkel rendelkezik a kanadai CANDU reaktortípus, de mentes az RBMK fent említett műszaki hiányosságaitól, sőt ma minden szempontból az egyik legbiztonságosabb típusnak számít. Az RBMK gazdasági előnyei tehát – megfelelő konstrukció révén – összeegyeztethetők a legszigorúbb biztonsági követelményekkel is.

A ma elterjedt *nyomottvízes* típusok (például a paksi atomerőmű reaktorai) megszaladással szemben kellően védettek: a reaktivitástényezők negatívak, a teljesítményugrás ugyan nagy, de a közben termelt energia kicsi, a névleges teljesítményen mintegy 10–20 s alatt termelt energiával egyenlő. Természetesen ezekben a reaktorokban is kerülendő a megszaladás, de a nyomottvízes reaktorok biztonságának megítélésében nem a megszaladás a mérvadó üzemzavar, hanem az 1. táblázatban szereplő másik, vagyis a *hűtőközeg elvesztése*, a LOCA (Loss of Coolant Accident).

LOCA esetében a reaktortartályban a hűtőközeg nyomása csökken, a közel 300 °C hőmérsékletű víz felforr, a fűtőelemrudak hűtése leromlik, ami az üzemanyag túlmelegedéséhez és, ha nem kap járulékos hűtést, rövid idő alatt az üzemanyag megolvadásához vezet. Ezt hívjuk *zónaolvadásnak*. A fűtőelem-burkolat sérülése miatt a hasadási

termékek egy részét a vízgőz magával ragadja, és kijuttatja a reaktortartályon kívülre. Ennek a lokalizálásra szolgál a reaktort körülvevő *védőburkolat* (konténment).

A hűtőközeg elvesztésének számos oka lehet. A legegyszerűbben elképzelhető ok a primer kör *nagy átmérőjű cső törése*, hiszen ekkor a törésen keresztül kiáramló hűtővíz kiválthatja a hűtőközeg nyomásának csökkenését. A hűtőközeg elvesztése elleni passzív védekezés nagyon egyszerű: *a hűtőközeg nagy tömege*. Sajnos, a mai nyomottvízes reaktorok őse az atommeghajtású hajók reaktora, amelyeknél érthető okokból korlátozva volt a hűtőközeg tömege. Emiatt a LOCA elleni védekezés a mai típusokban alapvetően aktív: nagy számban alkalmaznak *üzemzavari hűtőrendszereket*, amelyek a primer kör nyomásának csökkenésekor automatikusan működésbe lépnek. (A nyomáscsökkenés mértéke szerint több fokozatban indulnak, de ennek részletezésétől eltekintünk.) Az egész erőművet tehát úgy tervezik, hogy a nagy átmérőjű cső törésének következményei ellen védje a reaktort. Más szóval a nagy átmérőjű cső törése a nyomottvízes atomerőmű *méretezési balesete*. Ez két dolgot jelent: egyrészt meg kell akadályozni az aktív zóna megolvadását, másrészt a védőburkolatnak lokalizálnia kell a primer körből kikerülő hasadási termékeket. Ha e két feltétel egyike sem teljesül, akkor *méretezésin túli balesetről*, vagy egyszerűen csak *súlyos balesetről* beszélünk.

Fontos kérdés, egyáltalán hogyan következhet be egy nagy falvastagságú acélcső teljes keresztmetszetben való törése. Nagy költségekkel, több helyen folynak kísérletek a LOCA lefolyásának részletekben való megismerésére. Egyik részük a cső említett törésének előidézése, ami több kutatóközpontban sikerült is, de csak (több szabadalommal védett) speciális robbantási technikával. Egy atomerőműben tehát ilyen töréssel valójában nem kell számolni, mégis változatlanul ennek kivédése képezi a méretezés alapját, aminek egyszerű oka van. A primer kör nyomás csökkenése bekövetkezhet lényegesen kisebb folyások miatt is, amelyek bonyolult eseménysorok eredményeképpen elvezethetnek a reaktortartályon belül olyan körülményekhez, mint a nagy átmérőjű csőnek a mondottak szerint *hipotetikusnak* minősíthető törése. Az ilyen balesetek egyetlen gyakorlati példája az 1979-ben a TMI-2 reaktor (*Three Mile Island*, Egyesült Államok) balesete, amelyben egy operátori tévedésekkel súlyosbított kis folyásos üzemzavar vezetett végül zónaolvadáshoz. *Maga a reaktor ugyan tönkrement, de a védőburkolat megvédte a környezetet a radioaktív szennyeződéstől, továbbá az üzemviteli személyzet egyetlen tagja sem sérült meg.*

A LOCA szempontjából tehát egy fontos tervezői követelményhez, a *rendszer-elemzéshez* jutottunk el. Ez azt jelenti, hogy az elképzelt erőművet szisztematikus elemzésnek vetik alá a benne elképzelhető eseményláncok lefolyását illetően. Az elemzésben különböző *kiváltó eseményekből* indulnak ki, és megvizsgálják az általa érintett komponensek helyes és helytelen működésének következményeit. Az így adódó *ese-*

ményláncok kedvezőtlen esetben (vagyis a biztonsági berendezések láncban való működésképtelensége esetén) különböző súlyosságú üzemzavarokhoz, ún. *csúcsesemények*hez vezetnek el. A kiváltó események lehetnek meghibásodások (például egy kis folyás valamelyik erőművi komponensben), külső hatások (például földrengés) és emberi hibák (például operátori tévedések). Természetesen a legfontosabb a zónaolvadáshoz vezető eseményláncok felderítése. Ha az eseményláncok elágazási pontjain az érintett komponensek működőképességéhez és -képtelenségéhez a tapasztalatból vett valószínűségeket rendelünk, akkor végső soron megkapjuk az egyes csúcsesemények bekövetkezésének gyakoriságát. Ezt az eljárást *valószínűségi biztonságelemzésnek* (PSA - *Probabilistic Safety Analysis*) nevezzük, amely egy adott reaktorra vonatkozóan (többek között) lehetővé teszi a zónaolvadás gyakoriságának becslését.

Ezek az elemzések biztosítják néhány biztonsági alapelv teljesülését (amelyek egyébként alapelvek az űrhajózásban és a repüléstechnikában is). Közülük csak a legfontosabbakat említjük meg:

- *Egyszeres meghibásodási* kritérium: nem engedhető meg, hogy egyetlen komponens meghibásodása üzemzavarhoz vezessen. A valószínűségek szorzása miatt ez nyilvánvalóan csökkenti az üzemzavarok valószínűségét.
- *Közös alapú meghibásodások*: az egyes komponensek meghibásodásának a valószínűsége csak akkor szorozható össze, ha a meghibásodások függetlenek, ezért ki kell zárni, hogy valamilyen üzemzavar (például tűz) egyszerre több komponenst tegyen működésképtelenné.
- *Redundancia*: a biztonsági rendszerekből minden funkcióra legalább kettőt (de inkább hármat) kell beépíteni oly módon, hogy közülük bármelyik működése egymagában is elégséges legyen az adott funkció ellátására.
- *Diverzitás*: az azonos funkciót betöltő komponenseknek lehetőleg különböző gyártmányúaknak kell lenniük. Így egy gyártmány típushibája nem okozhat közös alapú meghibásodást.

Az ilyen elemzések lehetővé teszik a tervezők számára, hogy megtalálják az elképzelt konstrukció leggyengébb pontjait (vagyis amelyek a legnagyobb valószínűséggel okozhatnak zónaolvadást), és csak olyan erőmű épüljön meg, amelynek biztonsága “egyenletes”: ne legyenek lehetségesek olyan eseményláncok, amelyek a többihez képest kiemelkedően nagy veszélyt jelentenek. Az ilyen eseményláncok kiszűrése nyilvánvalóan összességében fokozza az erőmű biztonságát. Ha azonban egy bizonyos határ alá kívánunk menni, az már csak jelentős többletköltségek árán lehetséges. Ami végül megvalósul, emiatt mindig valamilyen kompromisszum eredménye. Jóllehet a zónaolvadási gyakoriság egy adott reaktor biztonságának fontos jellemzője, jelenleg még sehol a világon nem ez a mutató képezi az engedélyezés feltételét. Az enge-

délező hatáság természetesen elvárja ilyen elemzések végzését, mérlegeli eredményeit, de nincsenek kialakult korlátok. Nem is valószínű, hogy egyhamar lesznek, hiszen például a dozimetriában éppen ellentétes tendencia érvényesül. Vannak azonban normák, amelyeket egy korszerűnek tekinthető atomerőműnek teljesítenie kell. A jelenleg működő (kereken) 400 erőművi reaktorra a zónaolvadás gyakoriságának 10^{-5} /év nagyságrendűnek "kell" (vagy inkább "illik") lennie.

Nézzük meg, mi a helyzet a paksi atomerőműben. Ezt az erőművet a 70-es években született tervek alapján építették. Sok tekintetben prototípusa volt a mára elterjedt VVER-440/213 típusnak. Tervezésekor azonban nem alkalmazták a fentiekben vázolt elemzéseket. Tartalmaz viszont a "nyugati" normákhoz képest jelentős biztonsági tartalékokat. E típus biztonsága körül kialakult nemzetközi polémia hatására 1992-ben indult az AGNES projekt, amely célul tűzte ki, hogy a paksi atomerőmű biztonságáról a legkorszerűbb elemzési módszerekkel reális képet adjon. A mintegy 3 éves munkában a magyar intézeteken kívül belga, finn és német intézetek is részt vettek. Kiderült, hogy az említett biztonsági tartalékok elégségesek, és az erőmű biztonsága összességében megfelel a Nyugat-Európai biztonsági normáknak. A rendszerelemzések azonban feltártak bizonyos kiegyensúlyozatlanságokat: találtak olyan eseményláncokat, amelyek valószínűsége viszonylag olcsón a nemzetközi elvárások alá vihető. Az így javasolt biztonság növelő intézkedések nagy része már megvalósult, és ezzel a zónaolvadási gyakoriság a paksi atomerőműre vonatkozóan is eléri a fent említett nagyságrendet.

2. Inherens biztonságú reaktorok

A fentiekben tárgyalt zónaolvadási gyakoriságot helyezzük néhány évtized perspektívájába, és tegyük fel a következő egyszerű, de annál jogosabb kérdést: mennyi annak a valószínűsége, hogy a ma működő reaktorok valamelyikében lesz még egy zónaolvadás? Mielőtt erre válaszolnánk, el kell oszlatnunk egy gyakori félreértést (félremagyarázást). A vizsgált esemény *nem Csernobil-típusú katasztrófa, hanem egy TMI-2-szerű üzemzavar*. Ez utóbbi nemcsak az anyagi kár miatt kerülendő, hanem azért is, mert beláthatatlan mértékben rontaná az egész nukleáris technika társadalmi megítélését, jöllehet, mint említettük, sem a környezetben, sem emberéletben nem tett kárt.

A ma működő (kereken) 400 reaktor életkora átlagos. Névleges élettartamuk 30 év, tényleges élettartamuk valószínűleg $40 \div 50$ év lesz, tehát a hátra levő idő átlagát vegyük 20 évnek. A ma elfogadott normát ($5 \cdot 10^{-5}$ /év) alapul véve ekkor a zónaolvadással járó balesetek várható száma:

$$400 \times 20 \text{ év} \times 5 \cdot 10^{-5} / \text{év} = 0,4.$$

Poisson-eloszlást feltételezve tehát egy újabb zónaolvadás valószínűsége $1 - e^{-0.4} = 0,33$, vagyis kereken $1/3$. *Ez meglehetősen magas érték.* Ez az oka annak, hogy nemzetközileg folyamatosan vezetnek be a meglevő reaktorokban biztonságnövelő intézkedéseket, javítják az operátorok és karbantartók képzettségét, tökéletesítik az üzemvitel rendjét, hiszen mindez csökkenti a zónaolvadás gyakoriságát. Végeredményben a reaktorok többségében a zónaolvadás gyakorisága már jóval a fent alapul vett $5 \cdot 10^{-5}$ /év alatt van, tehát a fenti $1/3$ bizonyára túlságosan pesszimista becslés.

Érdemes kitérni a sokat vitatott régebbi VVER-440/230 típusra, amelyből mintegy 10 blokk van üzemben: 4 Kozlodujban (Bulgária), 2 Buhunicében (Szlovákia) és néhány a volt Szovjetunió területén. Tekintve, hogy biztonságuk nemzeti ügy (ahogy az volt TMI-2 és Csernobil is), a világ nukleáris szakértői joggal bírálják e reaktorok biztonságát. Itt két dologról van szó. Egyrészt ebben a típusban *nincs védőburkolat*, tehát egy ezekben bekövetkező zónaolvadás következményei érintik a környezetet (persze messze nem olyan súlyos mértékben, mint Csernobil). Másrészt ezekben a *zónaolvadási gyakoriság magas*. A fenti módon számolva és ezt $5 \cdot 10^{-4}$ /évnek véve $1/10$ -nek adódik annak a valószínűsége, hogy tervezett üzemideje alatt e 10 reaktor valamelyikében zónaolvadás következik be. Ha figyelembe vesszük, hogy a fenti $1/3$ pesszimista felülbecslés, azt kaptuk, hogy *e 10 reaktor együttes kockázata összemérhető a többi 400 reaktor együttes kockázatával*. Senki nem állítja, hogy bennük valóban be fog következni zónaolvadás, mindössze a *kockázat nagyságát* hangsúlyozzuk. Emlekszünk rá, hogy az EBRD azzal a feltétellel kívánt a szlovákiai Mohovce atomerőmű (VVER-440/213) befejezésére kölcsönt adni, hogy leállítják a két VVER-440/230 típusú bohunicei reaktort. A fenti számok tükrében sajnálatos, hogy a magyar-osztrák-szlovák "környezetvédők" ezt megakadályozták, és Mohovcét úgy fogják befejezni, hogy a két vitatott bohunicei reaktor is tovább működik.

Nézzünk még távolabb. A jelenlegi negatív megítélés a világ számos országában visszaszorulóban van, amiben nem kis szerepet játszik az elmúlt évtized jó baleseti statisztikája, továbbá a biztonság növelésére irányuló világméretű erőfeszítés. Ennek Európában legjobb példája Svédország, ahol korábban népszavazás döntött arról, hogy a jelenlegi atomerőművek élettartamának lejártá (2010) után további atomerőművek nem épülnek. Egyre inkább belátják, hogy minden más megoldás nemcsak hogy gazdaságatlanabb, hanem környezetkárosítóbb is. Ahol a gazdasági fejlődés gyors (vagyis Távol-Keleten), nagy számban építenek atomerőműveket. Ha egyéb problémákat is figyelembe veszünk, mint például az üvegházhatás vagy az elmaradott országok fejlődése, valószínű, hogy a 21. század elején nagy számban lesz szükség újabb atomerőművekre.

Ha ez tényleg így lesz, milyen legyen ezek *típusa*? Könnyű belátni, hogy a jelenlegi típusok helyett újabbakra van szükség. Tegyük fel ugyanis, hogy a jelenlegi típusokból folyamatosan újabbak épülnek, és számuk marad 400. Fentebb láttuk, hogy 20 év alatt 0,4 zónaolvadás várható, tehát 50 évre 1 zónaolvadás esik. Aligha hihető azonban, hogy fejlődésnek tekinthető, ha a reaktorok száma 400 körül marad, ezért helyesebb ennek legalább 10-szeresével számolni. Ekkor azonban a zónaolvadások visszatérési ideje 5 év lenne, ami mind társadalmilag, mind gazdaságilag elfogadhatatlan. Itt jutunk el a nukleáris energiatermelés perspektíváját meghatározó konklúzióhoz: *olyan új típusokra van szükség, amelyek zónaolvadási gyakorisága lényegesen kisebb*. Mennyivel kisebb? Általános vélemény, hogy legyen 10^{-7} /év nagyságrendű, hiszen ekkor a zónaolvadások visszatérési ideje a Földön évszázad nagyságrendű. Fentebb említettük, hogy ez a mutató a biztonság megítélésének csak nagyon globális jellemzője, mégis kiindulási alapnak talán elfogadható.

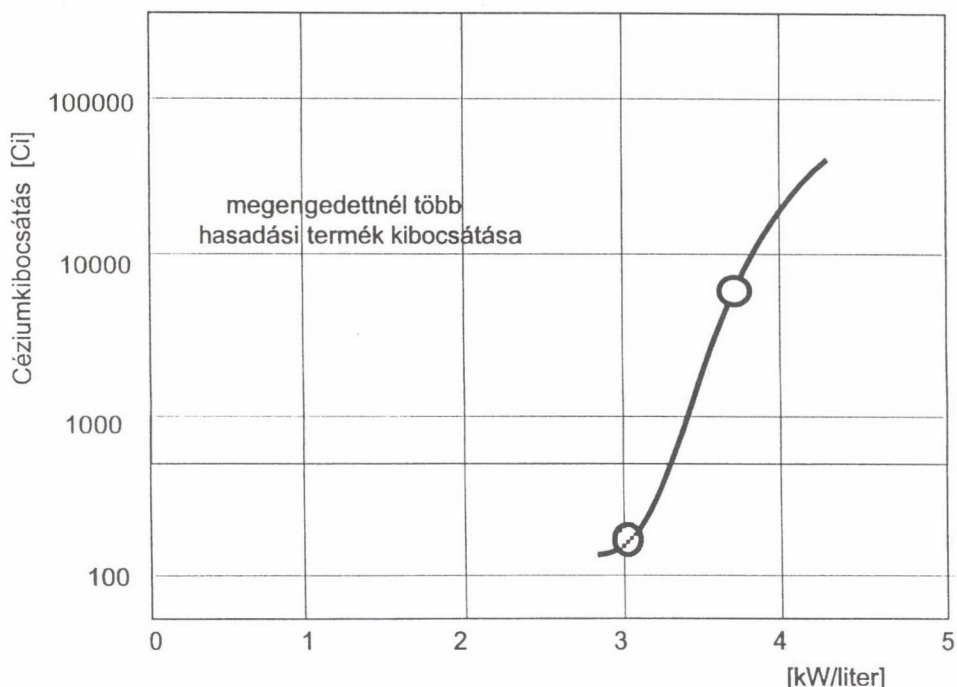
Általános tapasztalat, hogy a biztonság leggyengébb láncszeme az emberi tényező. (Egyébként ennek nehéz mérhetősége adja a valószínűségi becslések bizonytalanságának legnagyobb részét.) Utána következnek az aktív beavatkozó szervek, amelyek száma (redundanciája) ugyan növelhető, de ennek nyilvánvaló gazdasági korlátai vannak. A legjobbnak a *passzív biztonság fokozása* tűnik. Azt az irányzatot, amely a passzív biztonság révén igyekszik a szükséges biztonság elérésére, *inherens biztonság*nak nevezzük. A nagy reaktorgyártó cégek számos új konstrukciót dolgoztak ki, amelyek eleget tesznek a 10^{-7} /év nagyságrendű zónaolvadási gyakoriság által kifejezett követelménynek. Új koncepciók születtek meg, amelyek két fő csoportba oszthatók: a *meglévő megoldások* továbbfejlesztése és *elvilleg új megoldások* kidolgozása.

Nézzük először az előbbi csoportot. Csernobillal kapcsolatban említettük a CANDU-t, amely nehézvízzel moderált és hűtött, természetes uránnal működő reaktor. Reaktivitástényezői kedvezőek, továbbá a hűtőközeg óriási tömege minden szempontból megnyugtató passzív biztonságot jelent. Erre való tekintettel ez a típus már jelenlegi formájában is gyakorlatilag megfelel a kitűzött célnak. Érdekes kérdés, hogy miért nem terjedt el eddig, amire csak Kanadának az Egyesült Államokhoz képest kisebb gazdasági ereje lehet a válasz. Mindenképpen valószínű azonban, hogy a jövőt is az fogja meghatározni, amit az Egyesült Államok nagyvállalatai (Westinghouse, General Electric, Combustion Engineering, Babcock & Wilcox) fejlesztenek ki. E cégek mindegyike kidolgozta saját fejlesztett ("advanced") típusát. Céljuk így összegezhető: *meglévő típusaik általuk régóta ismert hiányosságait igyekeznek kiküszöbölni*. Ugyanis hiába jöttek rá időközben, hogy egy gyártásban levő megoldásnál jobb is létezik, ennek gyártásba vitele gazdasági okokból nagyon nehéz. Most azonban, amikor mindenki előtt nyilvánvaló, hogy új megoldásokra van szükség, az új típus megvalósítása gazda-

ságilag is lehetségessé válik. Az ismertté vált új konstrukciók figyelemre méltó jellegzetessége, hogy a korábbinál lényegesen egyszerűbbek, olcsóbbak, továbbá sokkal biztonságosabbak, vagyis lehetővé teszik a célul kitűzött 10^{-7} /év nagyságrendű zónaolvadási gyakoriság elérését. E régi/új megoldásoknak nagyon nagy esélyük van arra, hogy perspektivikus típusá váljanak.

Megemlítünk azonban két elvileg különböző megoldást, amelyeknek az előbbiekekkel szemben való előnyei nyilvánvalók. Talán nem tűnünk pesszimistának, hanem inkább realistának, ha azt mondjuk, hogy sikerük esélyeit éppen újdonságuk és zsenialitásuk rontja. Elsőként említjük a *magas hőmérsékletű reaktorokat* (HTR - High Temperature Reactor). Az első ilyen reaktort a németek fejlesztették ki. Az UO_2 üzemanyagot grafit szemcsék formájában egyesítették egy grafit mátrixban, és így kaptak egy teniszlabda méretű, gömb alakú fűtőelemet, amelyet jól lehet héliumgázzal hűteni. Előnye, hogy a hűtőközeg hőmérsékletét nem korlátozzák a víz hűtőközeg termodinamikai tulajdonságai, tehát nemcsak hogy lényegesen jobb Carnot-hatásfok érhető el, hanem a termelt hő felhasználható ipari folyamathőnek is. A fejlesztés eljutott egy 300 MW teljesítményű prototípusig, amelyet a német kormány (társadalmi nyomásra) leállított. A fejlesztés párhuzamosan folyt az Egyesült Államokban is, ahol a németek gömb alakú fűtőelemei helyett fűtőelemrudakat használtak, de egyéb lényeges különbség nincs. A projekt iránt érdeklődtek a franciák és az oroszok is, de (ipari igény hiányában) az ötlet sehol sem jutott el az ipari megvalósításig. Témánk szempontjából annyi érdekes, hogy a *HTR megfelel az inherens biztonság követelményének*.

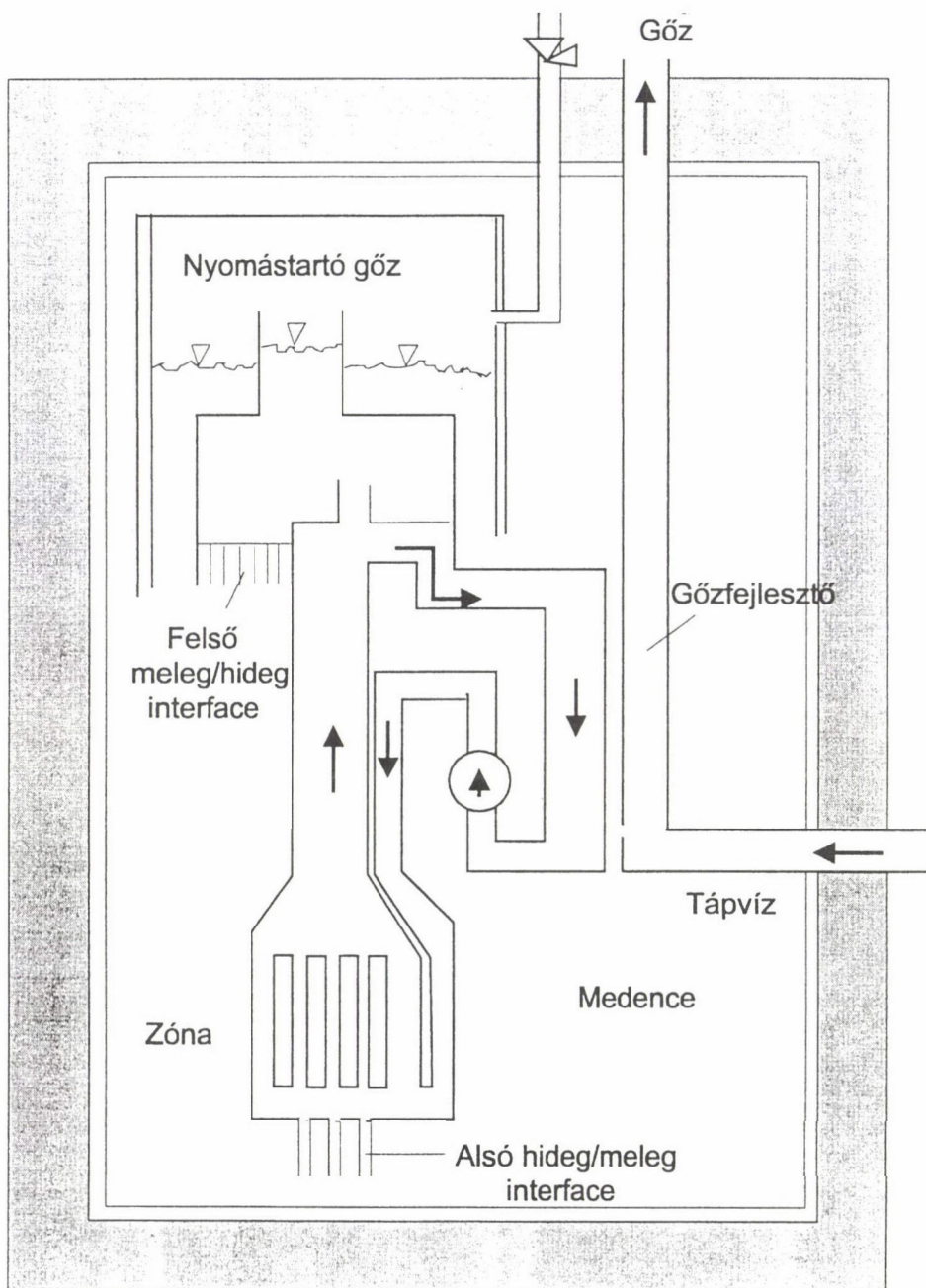
Ennek okát az 1. ábrán illusztráljuk. A nyomottvízes reaktorok teljesítménysűrűség-óriási. A VVER-440 típusban (tehát Pakson is) a fajlagos teljesítmény 80 kW/liter. Az 1000 MW villamos teljesítményű reaktorokban ez az érték 105÷110 kW/liter. Ez azt vonja maga után, hogy a térfogategységben felhalmozódott hasadási termékek mennyisége ennek arányában szintén nagy. Mivel a zónaolvadást a hasadási termékek radioaktivitása által termelt hő (a "remanens hő") okozza, a biztonságot fokozza, ha a teljesítménysűrűség kicsi. Nos, a kifejlesztett német HTR-ekben a teljesítménysűrűség 10 kW/liter körüli érték volt. Erre való tekintettel engedték meg maguknak a fém fűtőelem-burkolat hiányát, vagyis a hasadási termékeket csak a grafit mátrix lokalizálta. Az elvégzett vizsgálatok az 1. ábrán mutatott eredményeket mutatták. Ezek szerint a hűtés nélkül maradt reaktor fűtőelemeiből kikerülő hasadási termékek aktivitása a megengedett érték alatt marad, ha a teljesítménysűrűség 3 és 4 kW/liter közé esik (vagy kisebb), ami azt jelenti, hogy a HTR teljesítménysűrűségét mintegy felére-harmadára csökkentve a reaktor inherens biztonságának tekinthető. Csak a teljesség kedvéért jegyezzük meg, hogy a HTR reaktivástényezői a szükséges mértékben negatívak. Végered-



1. ábra. A gázhűtésű grafitreaktorból a hűtés teljes kimaradásakor kikerülő radioaktivitás mennyisége a reaktor fajlagos teljesítményének a függvényében

ményben tehát oda jutottunk, hogy a létező HTR típus minden szempontból perspektivikus típusnak tekinthető.

A HTR-nél forradalmibban új megoldást jelent a svéd PIUS reaktor (2. ábra). Ez a reaktor vízzel hűtött és vízzel moderált reaktor (mint a nyomottvízes reaktorok), de kiküszöböli azok két hiányosságát: egyrészt az egységteljesítmény sokkal kisebb (200÷300 MW), tehát a teljesítménysűrűség, vagyis a remanens hő kicsi, másrészt gyakorlatilag végtelen a rendelkezésre álló hűtőközeg tömege. A reaktor aktív zónája egy nagy, bórsavval töltött medencében van elhelyezve. A termohidraulikai viszonyok úgy vannak kialakítva, hogy normálüzemben az aktív zónába sem a felső sem az alsó interface-en keresztül nem léphet be a külső bórsav. A normálüzemtől való bármilyen irányú eltérés esetén azonban vagy az alsó vagy a felső interface-en keresztül bórsav lép be, ami a láncreakciót leállítja. A remanens hő elvezetéséről a hatalmas (és semmivel sem korlátozott) tömegű külső víz gondoskodik. A számítások szerint ez a reak-

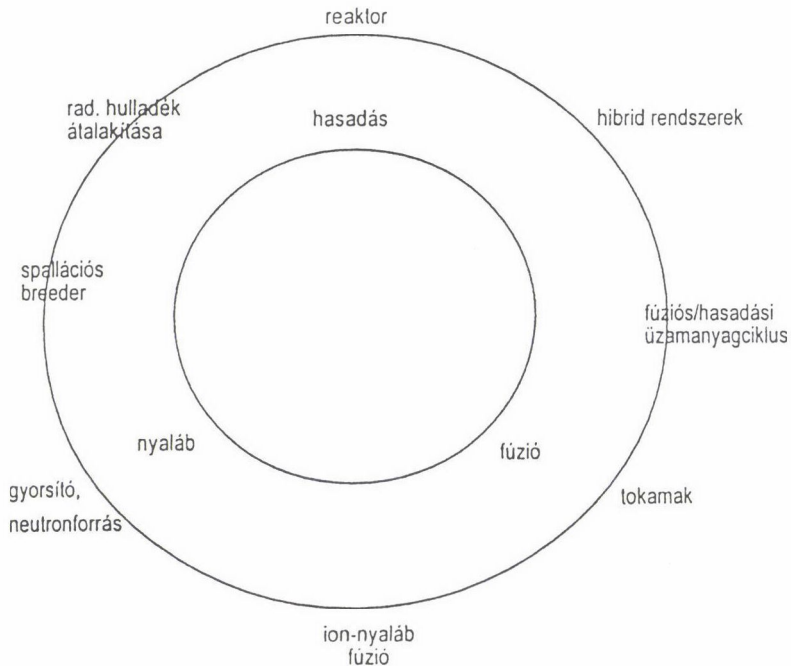


2. ábra. A PIUS reaktor vázlata

tor a legsúlyosabb üzemzavart követően is csak 1 hét múlva igényel külső beavatkozást. Emiatt a zónaolvadás gyakorisága könnyűszerrel 10^{-7} /év alatt tartható. A megoldás zsenialitása nyilvánvaló. Egyetlen “hiányossága”, hogy nincs ilyen elven működő prototípus.

3. A nukleáris triád

A nukleáris technikában még szélesebben széttekintve azt látjuk, hogy a reaktorok fenti tárgyalása a nukleáris technika három területe közül csak az egyiket, a maghasadáson alapuló technikákat veszi tekintetbe. Van azonban két további technika: *fúzió* és a *nyalábtechnika*. E hármat együtt szoktuk *nukleáris triádként* emlegetni (3. ábra). Három alapeleme közül kettőre van kidolgozott technológia: mind a reaktorok, mind a gyorsítók területén óriási tapasztalat halmozódott fel. A fúzió csak a jövő reménysége, de nem lehet kétséges, hogy – ha szükséges – az emberiség ki fogja dolgozni a megfelelő technológiát. Márpedig biztosra vesszük, hogy szükséges. Ezért (a tárgyalás egyszerűsítése érdekében) megengedjük magunknak azt feltevést, hogy a fúzió is “létező” technológia. Témánk szempontjából ez a három technológia nem önmagában, hanem kölcsönhatásaiban érdekes, amelyek közül a legfontosabbakat a 3. ábrán fel is tüntettük.



3. ábra. A nukleáris triád

Mielőtt tárgyalásukra térnénk, megjegyezzük, hogy a 3. ábra reaktorközpontú szemléletében mind a gyorsító, mind a fúziós berendezés elsősorban neutronforrásként jelenik meg. A gyorsító esetében ez azt jelenti, hogy GeV nagyságrendű energiára felgyorsított protonok (amelyek előállítására ma kidolgozott technológia) nagy tömegszámú atommagokban *spallációs reakció*t váltanak ki: egy ilyen reakcióban akár 20 neutron is keletkezhet, vagyis ez a magreakció a hasadások 2,5 neutronjához képest sokkal hatékonyabb neutronforrás. Hasonlóan, a fúzió szintén a hasadásnál hatékonyabb neutrontermelő magreakció.

Nagyon valószínű, hogy az első fúziós rendszerek nem lesznek önfenntartók, vagyis folyamatos külső energia-befektetést fognak igényelni, és ezt egy hasadási reaktor fogja szolgáltatni. Így adódnak a *hibrid fúziós/hasadási rendszerek*, amelyek időben legközelebbi változata arra fog szolgálni, hogy az ^{238}U -at és a ^{232}Th -ot a hasadó ^{239}Pu , ill. ^{233}U izotóppá alakítsa át. A reaktorokban ugyanez a maghasadás neutronszegénysége miatt nem eléggé hatékony (bár megoldható). Ugyanakkor a hasadási reaktor által termelt villamos energia felhasználható a fúziós komponens plazmájának a fűtésére.

Más elven, de szintén kölcsönösen előnyös együttműködés képzelhető el egy reaktor és egy gyorsító között. A reaktor által termelt energia szolgáltatja a gyorsító működéséhez szükséges villamos energiát. A gyorsító targetjén lezajló spallációs reakció neutronjai szintén felhasználhatók hasadó izotópok előállítására. Az ^{238}U esetében ez gyorsreaktorokban megvalósul, de a ^{232}Th esetében csak elvi, a gyakorlatban ki nem próbált lehetőség. Egy reaktor és egy gyorsító kombinálásával ez nyilvánvalóan lehetséges technológia, amely még azt sem igényli, hogy a reaktor kritikus legyen. Az MTA-n tartott előadásában ilyenre tett javaslatot a Nobel-díjas Carlo Rubbia. Hasonló javaslat már elhangzott 1952-ben, de sem ezt, sem Rubbiáét megvalósítás nem követte. Sajnálatos, hogy Rubbia konkrét javaslata reaktorfizikai szempontból sok hibát tartalmaz, de nyilvánvaló, hogy ezek korrigálása után a javaslat életrevaló. Csak remélni lehet, hogy egy Nobel-díjas fizikus rendelkezik annyi befolyással, hogy a megoldás prototípusának megvalósításához valaki (például az Európai Unió) megadja a szükséges pénzt.

Távolodjunk tovább a reaktortól. A reaktorok egyik problémája a nagy aktivitású hulladékok elhelyezése. Ez műszaki szempontból megoldható, hiszen a Földön több olyan hely is van, ahol évmilliókra biztonságosan eltemethetők. A probléma *tehát nem műszaki, hanem erkölcsi*: az elhelyezés költségeit annak a generációnak kellene viselnie, amelyik az energiatermelés hasznát élvezte. Messze vezetne annak elemzése, hogy a reaktorok nagy aktivitású hulladékai valóban hulladékok-e, tehát elhelyezésük a jövő nemzedékek számára hasznot vagy veszélyt jelent-e. E sorok írója (továbbá Teller Ede és sok más szakember) szerint az előbbi áll fenn, de fogadjuk el, hogy veszélyes, más

célra fel nem használható hulladékokról van szó. Ebben az esetben a ma élő nemzedék kötelessége e hulladékok gyorsan bomló izotópokká való átalakítása. Ennek egyik eszköze a gyorsreaktor, amely más (itt nem részletezett) okokból problematikus. A másik eszköz a gyorsító által szolgáltatott intenzív neutronforrás: az atomerőművek kiegészített üzemanyagát spallációs eredetű neutronokkal besugározzuk, és így a bennük levő hosszú felezési idejű izotópokat gyorsan bomlóvá alakítjuk át. Magfizikai szempontból elérhető, hogy az atomerőművek nagy aktivitású hulladécai 30 év alatt lebomló izotópokká alakuljanak át. A hasadási és a nyalábtechnikának ez lenne a leginkább kézenfekvő és aktuális együttműködése. A felmerülő technológiai problémák nagyok, de megoldásuk meg fog szülni, ha az emberiség azt fontosnak tartja.

Összefoglalás

A nukleáris technika első ipari alkalmazását az atomerőművek jelentették. Gazdaságilag sikeresek, biztonságuk elfogadható, ha nem létesülnek lényegesen nagyobb számban. Perspektivikusnak azonban csak az új generációs atomerőművek. Vannak azonban olyan problémák (új hasadóanyag termelése, a radioaktív hulladékok) kezelése a jövőben új nukleáris technológiák alkalmazását fogja igényelni. Fizikai alapjaik rendelkezésre állnak, viszont számottevő műszaki fejlesztésre van még szükség.

RADIOAKTÍV NUKLIDOK "IN VIVO" ORVOSI ALKALMAZÁSAI

KÖRNYEI JÓZSEF

Izotóp Intézet Kft, Budapest

A nukleáris kémia természetes fejlődése során kialakult részterület a radiógyógyszerkémia, amely jól körülhatárolt, más módszerekkel teljes mértékben nem helyettesíthető diagnosztikai és terápiás lehetőségeket kínál az orvosi gyakorlat számára. Az izotópalkalmazás e módja a radionuklidok olyan sugárfizikai tulajdonságain alapul, amelyek vagy képalkotást tesznek lehetővé a vizsgálandó szervekről ill. azok egyes szöveteiről, vagy az élő szervezet egy tételemben alkalmas mértékű és lokalizáltságú energialeadás révén daganatok terápiás kezelését valósítják meg. Képalkotásra a néhány száz keV energiájú gammafotonokat vagy pozitronokat kibocsájtó radionuklidok lehetnek alkalmasak, míg terápiás hatással az elektronsugárzást emittáló (bétasugárzó, Auger-elektronokat ill., konverziós elektronokat kibocsájtó) radionuklidok rendelkeznek.

Mind a képalkotáshoz, mind a radionuklid terápiához elsődleges feltétel, hogy a kívánt radionuklid szervspecifikus (szövetspecifikus) molekulába legyen beépítve, amely "in vivo" körülmények között is megtartja a kémiai stabilitása mellett a biospecifikus jelleget. Ilyen molekulák "tervezése", előállítása, kipróbálása a radiógyógyszerkémia tárgyát képezi. A molekulatervezéshez azonban nemcsak a biospecifikusság szerkezeti – molekula-geometria kritériumait kell ismerni, hanem a radionuklidnak a kémiai tulajdonságait is, amelyek elsődlegesen megszabják, hogy a kívánt nuklid milyen típusú vegyületbe építhető be nagy stabilitással. Ez utóbbi gondolat adja azt a vezérfonalat, amely szerint a radionuklidok orvosi alkalmazása a periódusos rendszerben elfoglalt helyük szerinti csoportosításban kerül tárgyalásra.

A hidrogén egyetlen radioaktív izotópját a széleskörű gyógyszerkutatási alkalmazás mellett az igen lágy béta-sugárzása következtében nem használják a klinikai gyakorlatban.

A nemesgázok közül a ^{127}Xe , ^{133}Xe , továbbá a $^{81\text{m}}\text{Kr}$ izotópot elemi állapotban alkalmazzák a tüdőventillációs (inhalációs) vizsgálatokban.

A nemfémek közül a IV. oszlop egyetlen elemének, a ^{11}C izotópnak van in vivo

jelentősége a pozitron emissziós tomográffal (PET) rendelkező intézményekben, elsősorban a neurológiai és kardiológiai orvosbiológiai kutatásokban. E nuklidot az igen rövid fizikai felezési idő következtében csak rendkívül gyorsan végbemenő reakcióban lehet beépíteni a kívánt receptorhoz kötődő vagy enzim szubsztrátjaként reagáló molekulákba.

Az V. oszlop *nemfém* elemei közül mind a nitrogénnek, mind a foszfornak van egy-egy, in vivo szempontból fontos radioizotópja. A pozitronsugárzó ^{13}N elsősorban ammónium ionként kerül alkalmazásra a PET-centrumokban végzett szívizom-perfúziós vizsgálatokban, míg a béta-sugárzó ^{32}P vagy ortofoszfátként vagy krómfoszfát kolloid oldatként használatos a tumorterápiában, intrapleurális - intrakavitáris beadási módszerrel. A foszfátok-foszfonátok csontdiagnosztikai ill. terápiás alkalmazása nem a ^{32}P -nukliddal jelzett formában történik, hanem a kívánt sugárfizikai tulajdonságot biztosító átmenetifém radionuklidokkal alkotott komplexek révén.

Az *oxigéncsoportból* csak a pozitronsugárzó ^{15}O izotópot tartalmazó víz kardiológiai alkalmazása említhető, a PET centrumok vonatkozásában.

A *halogén* elemek közül ^{18}F , ^{123}I , ^{125}I , ^{131}I izotópok alkalmazása emelhető ki. A pozitronsugárzó ^{18}F sokféle receptor- és enzim-specifikus molekulába beépíthető, és kis méreténél fogva nem torzítja jelentősen e molekulák geometriáját, legfeljebb a lipofil jellegét változtatja meg enyhe mértékben. Legjelentősebb vegyülete a ^{18}F -deoxiglükóz amely fokozott mértékben kerül felvételre a krónikusan csökkent vérrellátottságú, de még életképes szívizomban, az agyban, ill. a tumorok többségében.

Radiojód bevitele különböző biospecifikus molekulákba csak az esetek egy részében nem változtatja meg a molekula eredeti fiziológiai tulajdonságait, a jódatom lényegesen nagyobb átmérőjének és polarizálhatóságának következtében. Az in vivo stabilizálás szempontjából lényegesen kedvezőbb, ha a radiojód aromás szénatomhoz kapcsolódik. Ugyanakkor meglehetősen nagy a radiojódozott farmakonok száma, mind enzim szubsztrátjaként reagáló molekulákat illetően (orto-jódhippurán: vese tubuláris szekréciójának tanulmányozására), mind a receptrohoz kötődő ágensek (meta-jód-benzilguanidin, szteránvázas jódvegyületek) vonatkozásában. A kiemelt három radiojód izotóp közül a ^{123}I a 159 keV energiájú gamma-fotonjai révén rendkívül jó felbontású képalkotást biztosít, míg a ^{125}I a 27-40 keV energiájú gamma-fotonjai által kiváltott Auger-elektronok hatása következtében kisméretű daganatos képződmények kezelését teszi lehetővé (neuroendokrin tumorok csontvelő-infiltrációjának kezelése ^{125}I -meta-jód-benzil-guanidinnel). A mind béta-, mind gamma-sugárzó ^{131}I jodidként vagy vegyületeiként diagnosztikai és egyben terápiás jelentőségű is, a beadott aktivitásmennyiségtől függően.

A *félfémeknek* nincs az in vivo területen gyakorlatban alkalmazott radioizotópja,

ami nem kémiai okokra, hanem e radionuklidok kedvezőtlen sugárfizikai tulajdonságaira vezethető vissza.

A másodfajú fémek közül a III. oszlopba tartozó mindhárom elem egy-egy gamma-sugárzó radionuklidja, a ^{67}Ga , ^{111}In , ^{201}Tl kiemelt jelentőségű a humán izotópdiagnosztikában. A legkisebb átmérőjű és legnagyobb töltéssűrűségű háromértékű galliumkation in vivo körülmények között a vérben jelenlévő transzferrinnel alkot nagystabilitású komplexet és ebben a formában vevődik fel tumorokban és gyulladásos góccokban. A nagyobb mértékben polarizálható indium szintén háromértékű és szintén kötődik a transzferrinhez a vérben, kivéve, ha nagyobb mértékben polarizálható, pl. szulfhidril-csoportot tartalmazó ligandum jelenlétében kerül beadásra. Így például az In-etilén-dicisztein vagy az In-somatostatin analógok a ligandum biológiai tulajdonságainak megfelelő radioaktív-anyag megoszlást és leképezést tesznek lehetővé (vesefunkció tanulmányozása ill. receptorszcintigráfia). A legnagyobb atomi méretű ^{201}Tl viszont nem komplexként, hanem egyértékű kationként marad meg a vérben, ill. kerül felvételre a szívizomban (perfúziós szívizom-szcintigráfia).

Az átmenetifémek gamma-sugárzó radionuklidjai közül jelentőségében messze kiemelkedik a $^{99\text{m}}\text{Tc}$ izotóp, hiszen ezzel végzik a nukleáris medicina diagnosztikai vizsgálatainak legalább 80 %-át. A 140 keV energiájú gamma-fotonok nagyfelbontású képalkotást tesznek lehetővé, a 6 órás fizikai felezési idő minimális sugárterhelést okoz a betegeknek. A $^{99\text{m}}\text{Tc} + \text{I...+5}$ oxidációfokú állapotban 5,6 és 7 koordinációs számú komplexek képzésére alkalmas, a szóbajövő nagyszámú vegyülettel számos orvosi indikációs terület képalkotási igénye kielégíthető. Így módon $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -vegyületeket alkalmaznak a nukleáris kardiológia, neurológia, nefrológia, gasztroenterológia, pulmonológia és tumor-, továbbá gyulladásdiagnosztika területén. A radiógyógyszer-kémiai kutatások egyik legígéretesebb ága a receptorhoz kötődő, vagy immunrakcióba lépő molekulák $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -jelzésének a megoldása.

Az átmenetifémek csoportjába tartozó további radionuklidok: az ^{89}Cr , amely nefrológiai és haematológiai jelentőséggel rendelkezik, továbbá a ^{90}Y és ^{186}Re , amelynek a palliatív csontterápiában és ízületi gyulladások kezelésében (radiosynovectomy) van szerepe. Megemlítendő az ^{57}Co , ^{58}Co jelzett B12 vitamin alkalmazása is.

A fémek közül a ^{89}Sr -nak béta-sugárzása és a csontáttétekbe való beépülése miatt terápiás jelentősége van.

A lantanoidák közül a ^{153}Sm , ^{161}Dy , ^{169}Er és ^{169}Yb radionuklid kerül alkalmazásra, míg az aktinoidák esetében in vivo felhasználásról nem beszélhetünk.

A radionuklidok in vivo orvosi alkalmazása igazán interdiszciplináris tudományos háttérrel rendelkező tevékenység; korszerű lehetőség a gyógyításban, az életminőség javításában.

ELEKTROKÉMIAI MÓDSZEREK ÉS NYOMJELZÉSTECHNIKA KOMBINÁLT ALKALMAZÁSA SZILÁRD/FOLYADÉK HATÁRFELÜLETEK VIZSGÁLATÁRA

VARGA KÁLMÁN

Veszprémi Egyetem, Radiokémia Tanszék

Bevezetés

A szilárd/folyadék (különösképpen az elektród/elektrolit) heterogén rendszerek határfelületein lejátszódó jelenségek tanulmányozása már több évtizede az elektrokémiai vizsgálatok fontos területe. Szerteágazó alap- és alkalmazott kutatásokat végeztek számos, egymással többé-kevésbé összefüggő témakörben. E kutatási tevékenység során – különféle fémelektródok (elsősorban nemesfémek) adszorpció, elektroszorpció, elektrokatalitikus stb. sajátosságai mellett – az érdeklődés középpontjába került a korróziós, korróziós inhibíciós és radioaktív kontaminációs jelenségek mechanizmusának tanulmányozása ipari jelentőségű fémek szerkezeti anyagok felületén.

A radioaktív izotópos nyomjelzéses technika alkalmazása az elektrokémiai kutatásokban közel hét évtizedes múltra tekint vissza, a radioizotópos módszerek széleskörű elterjedése azonban csak az utóbbi negyedszázadra tehető. Az intenzív metodikai és méréstechnikai fejlesztések során in-situ nyomjelzéses eljárásokat dolgoztak ki, amelyek hagyományos elektrokémiai vizsgálati módszerekkel (pl. voltammetria) kombinált felhasználása lehetővé teszi a poli-, illetve egykristály struktúrájú fémek felületi tulajdonságainak komplex tanulmányozását. E témakörben több olyan monográfia [1-4] és összefoglaló közlemény [5-9] jelent meg a közelmúltban, melyekben részletes elemzés található a vizsgálati eljárásokról, a kutatási területekről és tendenciákról.

A radioizotópos nyomjelzéstechnika elektrokémiai módszerekkel kombinált alkalmazásának fontos területét képezi a radioaktív szennyeződési (kontaminációs) és korróziós folyamatok összetett kapcsolatrendszerének tematikus vizsgálata.

Az atomerőművekben a kontaminációs-dekontaminációs kérdésekkel számos vonatkozásban szembe kell nézni. A reaktorok üzemvitele szempontjából az egyik döntő tényező a radioaktív korróziós termékek által okozott kontamináció, amely a ma üzemben levő reaktortípusoknál a primer hűtőrendszer felületén – zavartalan munkavégzés

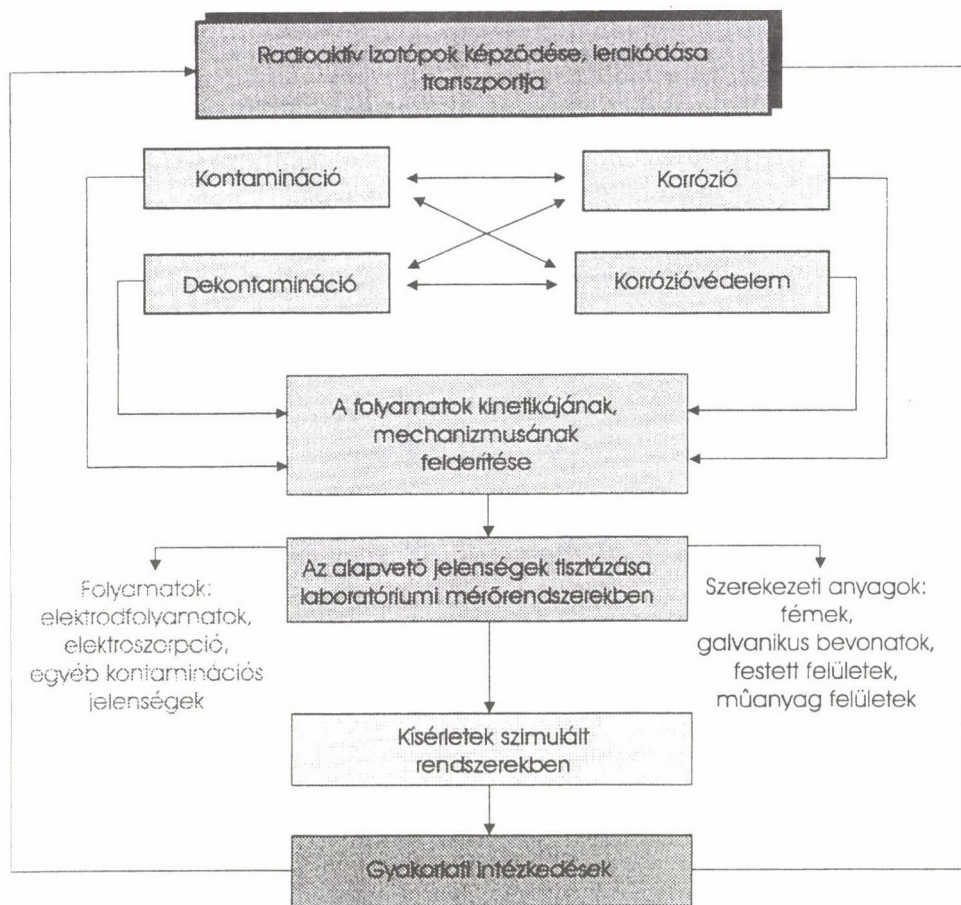
esetén is – bekövetkezik [10-11]. E területen gyakorlati jelentősége elsősorban a kationok ($^{110m}\text{Ag}^+$, $^{60}\text{Co}^{2+}$, $^{51}\text{Cr}^{3+}$ stb.) okozta radioaktív szennyeződési folyamatoknak van, azonban a kontamináció mechanizmusának – a szerkezeti anyagok korróziós viselkedésének, a kompetitív szorpciós folyamatoknak stb. – megismeréséhez, s a megfelelő dekontaminációs eljárások kialakításához az egyes anionok szorpciós sajátosságainak ismerete elengedhetetlen [10, 12].

A szerkezeti anyagok radioaktív kontaminációja mellett természetesen korróziójuk is fontos szerepet játszik. A két jelenség között általában nincs szükségszerű kapcsolat, de a gyakorlatban többnyire egymástól elválaszthatatlannak bizonyulnak. E kapcsolat lehet közvetlen, például amikor a kontamináció a korrózió által módosított felületen játszódik le.

Az elmondottakból következik, hogy az ellenintézkedések, a dekontamináció és korrózióvédelem sem tekinthető egymástól függetlennek. Természetesen alapvető követelmény, hogy a dekontamináció ne járjon korrózióval, de az esetek döntő hányadában hatásos dekontamináció csak bizonyos mértékű korrózió révén valósítható meg. Belátható az is, hogy megfelelő korrózióvédelem esetén a kontamináció – legalábbis részben – elkerülhető, illetve bizonyos korrózióvédelmi rendszabályok alkalmazásával a kontamináció jellege, folyamatai módosíthatók, kézben tarthatók. Ugyanakkor, a radioaktív kontamináció mechanizmusának ismerete alapvetően befolyásolhatja a korrózióvédelmi eljárás megválasztását.

A szerkezeti anyagok kontaminációs és korróziós viselkedésének megismeréséhez, a hatékony dekontaminációs és korrózióvédelmi eljárások kidolgozásához az egymással összefüggő jelenségek és törvényszerűségek ismerete elengedhetetlen. A felmerülő feladatokról vázlatos áttekintést nyújt az 1. ábra.

A bemutatott ábrában döntő és elvi jelentőségű a kontamináció és dekontamináció elektrokémiai vonatkozásainak tudatos hangsúlyozása. Ismeretes, hogy a kontaminációs kutatásokban a szabványokban rögzített, ipari kontaminációs-dekontaminációs vizsgálati módszerek kialakításában az elektrokémiai szempontok hosszú időn keresztül nem súlyuknak megfelelően érvényesültek. A gyakorlat az elmúlt időszakban igazolta, hogy a jelenségeket nem szerencsés egymástól ekülönítve, az elektrokémiai szempontok mellőzésével, félemprikusan vizsgálni. Az ábra alapján belátható az is, hogy olyan vizsgálati módszereket célszerű választani – a potenciálisan felmerülő nagyszámú lehetőség közül [13] –, amelyek egyidejűleg képesek választ adni mind a négy területen felmerülő kérdésekre. A lehetséges eljárások közül a radioaktív izotópos nyomjelzés elektrokémiai módszerekkel kombinált alkalmazása kétségkívül egyike a legalkalmasabbaknak.



1. ábra. Atomerőművek hűtőrendszerének szerkezeti anyagait érintő kontaminációs és korróziós jelenségek, és az elhárításukra alkalmazható rendszabályok vizsgálatának sémája.

Jelen dolgozatban rövid áttekintést adunk radioaktív izotópos nyomjelzéses eljárásokról, s kitérünk fejlesztésük és alkalmazásuk hazai vonatkozásaira. Ezt követően bemutatunk két in-situ radioizotópos nyomjelzéses módszert, és – példákon keresztül – szemléltetjük a fontosabb alkalmazási területeiket.

I. A radioaktív izotópos nyomjelzéses módszerek áttekintése

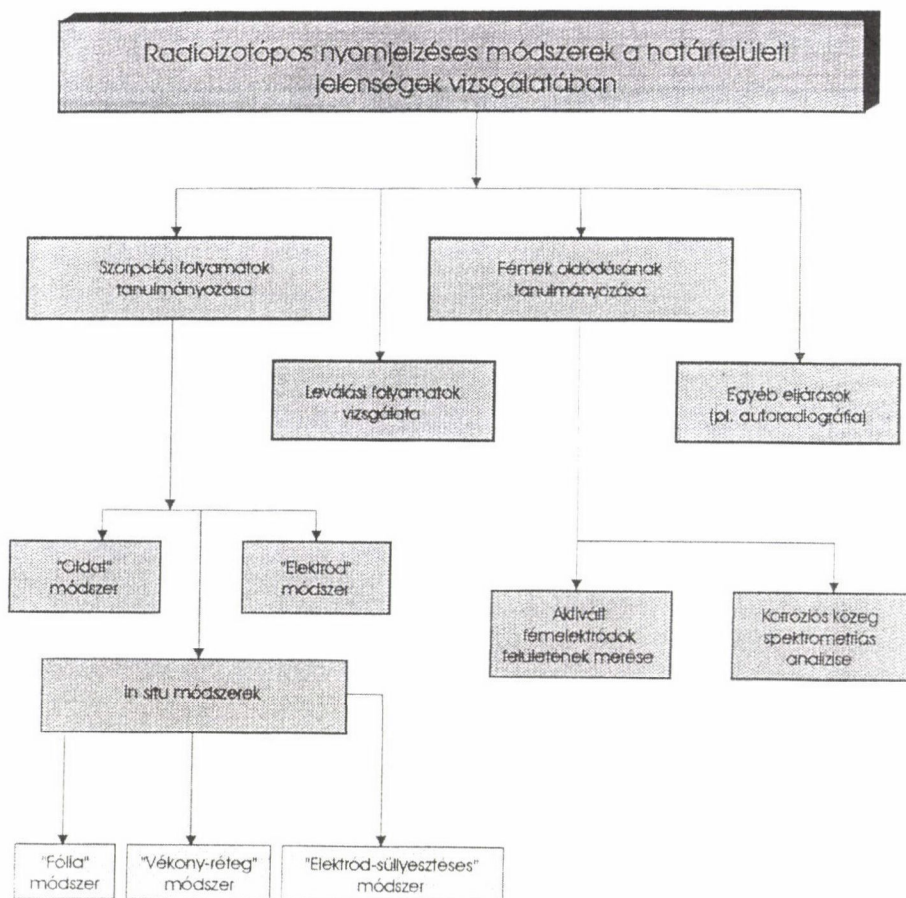
I.1. A radioaktív izotópos nyomjelzéses technika alkalmazása a határfelületi jelenségek tanulmányozására szilárd elektród/(folyékony) elektrolit heterogén rendszerekben

A radioaktív izotópos nyomjelzéses technika alkalmazása a szilárd/folyadék heterogén rendszerek határfelületén fellépő jelenségek tanulmányozásában már több évtizede jelentős szerepet játszik – például Joliot [14] már 1930-ban olyan nyomjelzéses módszert alkalmazott, amelynek alapötletét napjaink korszerű in-situ eljárásai is felhasználják –, sőt azt az állítást is megkockáztatjuk, hogy e területen fellendülés tapasztalható, a módszer reneszánszát éli.

A határfelületi jelenségek vizsgálatában alkalmazható radioizotópos nyomjelzéses módszerekről – az [1,7] dolgozatok megállapításaival összhangban – az 2. ábra ad áttekintést. Az ábrából kitűnik, hogy az alkalmazott legkorszerűbb technikai megoldások, az in-situ eljárások mérés-technikai megfontolások alapján három fő csoportba (a „fólia”, „vékony-réteg” és „elektród-süllyesztéses” módszerek közé) sorolhatók. Természetesen további felosztás tehető a vizsgált jelenségek főbb csoportjai (anionok és kationok adszorpciója, szerves specieszek adszorpciója, kemisorpciója stb.), a nyomjelzés módja („direkt” vagy „indirekt” nyomjelzés-technika), az adszorbens kialakítása és a felület minősége, valamint a mért radioaktív sugárzás fajtája (elsődleges β -, illetve kisenergiájú γ -, vagy röntgensugárzás, másodlagos sugárzások, mint visszaszórt β -sugárzás, indukált röntgensugárzás) alapján [5, 9].

A nyomjelzéses módszerek történeti vonatkozásait tekintve az 1950-es és '60-as években végzett úttörő munkájuk alapján ki kell emelnünk a Hackermann [15], Schwabe [16], Bockris [1a, 13a, 17], Balashova és Kazarinov [18-19] által vezetett laboratóriumok tevékenységét. A '70-es évek elején két újabb kutatóhely (Horányi [5-6, 9, 20], valamint Sobkowski és Wieckowski [21]) csatlakozott a munkához, s a vizsgálati módszerek fejlesztésével, az alkalmazási kör bővítésével jelentős eredményeket értek el számos, korábban nem vizsgált, vagy félreértelmezett elektroszorpciós folyamat tanulmányozásában.

Amint arra a bevezetőben kitértünk, több a területtel kapcsolatos nagyobb lélegzetű monográfia [1-4] valamint összefoglaló közlemény [5-9] jelent meg az 1980-tól eltelt időszakban. A felsorolt publikációkban [1-9] – természetesen számottevő átfedéssel – több száz közlemény került feldolgozásra. Jelen munkánkban nem tekinthetjük feladatunknak a teljes vonatkozó-irodalom ismertetését hanem, a dolgozat célkitűzéseit szem előtt tartva – elsősorban példák alapján – rövid, történeti és metodikai összefoglalásra törekszünk.



2. ábra. Radioizotópos nyomjelzéses módszerek a határfelületi jelenségek vizsgálatában.

I.1.1. Vizsgálati eljárások áttekintése

A dolgozat későbbi megállapításainak értelmezhetősége megkívánja, hogy e fejezetben részletesen foglalkozzunk a *szorpciós folyamatok* vizsgálatára alkalmazható nyomjelzéses eljárásokkal. Ezek – mind mérés technikai, mind alkalmazástechnikai szempontból – különösen fontos csoportot képeznek (2. ábra). Jelentős hányaduk közvetlenül felhasználható a fémoldódási és leválási folyamatok vizsgálatában, s lehetőséget teremt más elektrokémiai jelenségek (például fémkorrózió, heterogén katalitikus eljárások kontaminációs-dekontaminációs folyamatok) mechanizmusának értelmezésére.

A szorpciós jelenségek tanulmányozására kidolgozott módszereket alapvetően három csoportba sorolhatjuk.

A történelmileg legősbibb, azonban napjainkban is előszeretettel alkalmazott eljárás a vizsgált minták felületének – a jelzett adszorptívumot tartalmazó oldattal történő, meghatározott idejű érintkeztetését követő – mérése. A szorbens felületek radioaktivitásának, a jelzett oldat fajlagos aktivitásának, az adszorptívum koncentrációjának, az elektród valódi felületének, valamint az aktivitásmérésre jellemző arányossági tényezőknek ismeretében a vizsgált specieszek megkötődését jellemző felületi többletkoncentráció (Γ) értéke meghatározható.

Az e csoportba sorolható eljárásokat Reinhard [7] "bemerítést követő mérés"-eknek, Kazarinov [1] "elektród" módszernek nevezte el.

Az "elektród" módszer széleskörű elterjedését annak köszönheti, hogy mérés- és alkalmazástechnikai szempontból rendkívül egyszerű. További előnyöket jelent nagy érzékenysége (ez elsősorban az adszorptívum fajlagos aktivitásának függvénye), valamint az, hogy bármely sugárzást emittáló radioaktív izotóppal történő nyomjelzés esetén használható. Azonban a módszer alkalmazhatóságát számos, alapvetőnek tekinthető hiányossága gátolja. A felületi többletkoncentráció időfüggésének mérése ebben az esetben a szorpciós folyamat megszakításával történik, s az elektród oldatból történő kiemelése után a felület állapota (az elektródpotenciál értéke) ellenőrizhetetlenné válik. Gondot okoz a tapadó folyadékfilm kezelése is. Ha az adszorbeátum mennyisége a felülethez tapadó oldatrétegben nem elhanyagolható a felületen megkötött mennyiséghez képest, a rétegből származó aktivitástöbbletet egy korrekciós tényezővel kell figyelembe venni, illetve az oldatréteget a felületről el kell távolítani. Az első esetben a korrekciós tényező hibája, az utóbbi esetben a felület leöblítése során bekövetkező – esetleges – szorbeált anyagmennyiség csökkenés rontja a módszer pontosságát, amely általában $\geq 10\%$.

Az "elektród" módszert az elmúlt évtizedekben elterjedten alkalmazták hazai kutatócsoportok. E tekintetben ki kell emelnünk az MTA Izotóp Intézetében [22] a KLTE Izotóplaboratóriumában [23], valamint a VE Radiokémia Tanszékén [24] végzett kutatásokat.

A szorpciós jelenségek tanulmányozásának fontos csoportját képezik az adszorbenssel érintkező oldat koncentrációváltozásának mérésén alapuló eljárások. Ezek az "oldat" módszer elnevezést kapták.

Radioaktívan jelzett adszorptívum alkalmazása esetén az oldat radioaktivitás változásának mérése információt nyújt a vizsgált specieszek oldatfázisbeli koncentrációváltozásáról, illetve a felületen felhalmozódott mennyiségéről. Ebben az esetben ugyanis, az oldat jól definiált térfogatának aktivitását mérve a szorpciós folyamat megkezdése előtt, illetve a folyamat során meghatározott időtartamok elteltével – a rendszert jellemző paraméterek ismeretében (oldattérfogat, adszorbens valódi felület, adszorp-

tívum koncentrációja, fajlagos aktivitás) – a feldúsulásra jellemző felületi többletkoncentráció értéke számítható.

Az "oldat" módszer legegyszerűbb változata az "elektród" módszerrel kombinálható eljárás, amikor az oldat radiokémiai koncentrációját a mintafelület bemerítését megelőzően, illetve azt követően határozzák meg. Ugyancsak szakaszos megoldásnak tekinthető az oldat alikvot részleteinek eltávolítása és mérése. Az oldat radioaktív koncentrációjának – a szorpciós folyamat során történő – folyamatos mérésére, azaz az "oldat" módszer folyamatos verziójára is találhatunk példákat [1, 23.b-d.].

Az "oldat" módszer a felületi többletkoncentráció meghatározásának közvetett módszere, s így alkalmazását az adszorbens adszorpciós kapacitása alapvetően behatárolja. A módszer hibája általában $\geq 10\text{-}15\%$.

A szorpciós jelenségek vizsgálatának harmadik csoportját azok az in-situ módszerek képezik, amelyek segítségével az abszorbeátum felületi többletkoncentrációja (radioaktivitása) folyamatosan, az oldatba merülő elektród felületén mérhető. Valamennyi idetartozó eljárás az Aniansson [25] által ismertetett "vékony-réteg" elvet felhasználva in-situ vizsgálatokat tesz lehetővé. Az e csoportba sorolható módszerek – mind radiokémiai, mind elektrokémiai vonatkozásban – a szilárd/folyadék heterogén rendszerek határfelületi jelenségeinek tanulmányozására alkalmazható legkorszerűbb technikai megoldásoknak tekinthetők.

A "vékony-réteg" elv lényege, hogy kis- és közepes energiájú β -részecskéket, illetve 20 keV alatti γ (röntgen)-fotonokat emittáló izotópokkal történő nyomjelzés esetén – vagy kis- és közepes energiájú γ -sugárzó izotópok alkalmazása során vékony folyadékfilmet érintkeztetve az adszorbenssel – a teljes rendszer (a vizsgált felület és a vele érintkező oldat) összaktivitását meghatározva a szorpciós folyamat során, csekély oldatháttér mellett jelentős szorpciós többletből származó aktivitásnövekmény mérhető. Ez méréstechnikai szempontból azt jelenti, hogy a β - és 20 keV alatti γ -sugárzás abszorpciója és önabszorpciója miatt, megfelelően kialakított mérőrendszer felhasználásával a detektor csak egy vékony folyadékrétegből származó sugárzást képes érzékelni, azaz csekély az oldatháttér intenzitás értéke. Ha a szorpciós folyamat során a radioaktívan jelzett speciesz feldúsul a vizsgált felületen – vagyis bekerül a detektor "látóterébe" – a megkötődött mennyiséggel arányos intenzitásnövekmény mérhető. Kis- és közepes energiájú γ -sugárzó izotópokkal történő nyomjelzés esetén a kedvező szorpciós többletből származó intenzitás/oldatháttér intenzitás arány úgy érvényesíthető, hogy megfelelő árnyékolással – és mérőcella kialakítással – egy vékony, homogén oldatréteg intenzitása jelenti a háttérrel, miközben a vizsgált specieszek feldúsulása az adszorbens felületén a teljes folyamatosan cirkuláló oldattérfogatból biztosított.

A szorpciós jelenségek vizsgálatának harmadik csoportjába tartozó in-situ eljárások a "vékony-réteg" elv technikai megvalósítása szerint további három alcsoportba sorolhatók (2. ábra).

A történetileg legrégebbi múltra visszatekintő alcsoportot az ún. "fólia" módszerek alkotják. A módszer alapötlete Joliotól [14] származik, s lényege a következő: a detektort és a jelzett adszorptívumot tartalmazó oldatot a vékony fóliára leválasztott adszorbens (vagy az adszorbensből kialakított fólia) választja el egymástól.

A "fólia" módszer egyik fejlett, széleskörűen alkalmazható verziójának megalkotása magyar kutató, Horányi [5, 20] nevéhez fűződik. Az általa alkalmazott radioelektrokémiai mérőcella hagyományos három cellarészes elektrokémiai cella. A vizsgált adszorbenssel bevont, aranyozott műanyag fólia alkotja a mérőcella központi elektródját. A központi elektród alatt található a szcintillációs detektor. Ezzel az elrendezéssel a detektor és a munkaelektrod elválasztható, az elektród könnyen cserélhető, a mérések viszonylag egyszerűen és gyorsan kivitelezhetők.

A "fólia" módszer e változatával az elmúlt negyed században számos szervetlen és szerves speciesz elektroszorpciójának, valamint elektrokatalitikus folyamatok vizsgálatára került sor. A fontosabb eredmények összefoglalása az [5, 6, 9, 26] közleményben található.

1972-ben hasonló konstrukciójú cellát fejlesztettek ki és alkalmaztak Sobkowski és munkatársai [21.a.]. Wieckowski [21.b.] 1975-ben módosította a Sobkowski-féle mérőcellát. A módosított változatban a plastik szcintillátor helyett üveg szcintillátort használtak, amelynek felületére a fémbevonatot vákuumgőzöléssel választották le.

A "fólia" módszer alapelve alapján az ismertetett eljárások elsődlegesen kis- és közepes energiájú β -sugárzó izotópokkal történő nyomjelzés esetén alkalmazhatók. (Lehetőség van a 20 keV alatti energiájú gamma, illetve karakterisztikus röntgensugárzó izotópok alkalmazására is.) A megfelelő, β -részecskét emittáló izotópok hiánya (mindössze 13 tiszta β -sugárzó izotóp elérhető) a "fólia" módszer felhasználási körét jelentősen szűkítette, s arra inspirálta a kutatókat, hogy kis- és közepes energiájú γ -sugárzó izotópokkal jelzett specieszek in-situ vizsgálatára alkalmas eljárásokat dolgozzanak ki.

A "vékony-réteg" elvet a γ -sugárzó izotópokkal történő nyomjelzés esetén érvényesítő technikai megoldásoknak Kazarinov [1] a "vékony-réteg" módszer elnevezést adta.

A módszer alapötletét és a mérőcella kialakítását Kafalas és Gatos [27] publikálta 1958-ban. A mérőcellán keresztül – az elektród és a detektor között – vékony rétegben ($\sim 0,5$ mm) folyamatosan cirkulál a jelzett adszorptívum oldata. A detektor a síma, ($\sim 1\text{ cm}^2$) adszorbens felületen felhalmozódó specieszek intenzitása mellett, egy csekély térfogatú ($\sim 0,04\text{ cm}^3$) oldatból származó intenzitást (oldatháttér) mér a kedvező

mérőcella kialakításnak és a megfelelő árnyékolásnak köszönhetően. Az ismertetett megoldás kétségtelen előnye, hogy a nyomjelzésre felhasználható izotópok nagy száma biztosítja széleskörű alkalmazhatóságát. További előnyt jelent, hogy lehetőséget teremt a síma, jól definiált elektródfelületek tanulmányozására viszonylag kis koncentrációjú ($c \leq 10^{-6}$ mol dm⁻³) oldatokban.

Jelentős hátránynak tekinthető a mérőrendszer bonyolultsága, a cirkulációs kör elemeinek radioaktív szennyeződése, az elektródpotenciál nehézkes mérése és szabályozása, és nem utolsósorban, a módszer nem kielégítő érzékenysége a gyengén kötődő specieszek szorpciójának vizsgálatában.

Ezzel indokolható, hogy – bár történtek kezdeményezések különféle változatainak [28-29] felhasználására az anionadszorpciós folyamatok vizsgálatában – a "vékony-réteg" módszert nem alkalmazzák széleskörűen az elektroszorpciós jelenségek kutatásában.

A "vékony-réteg" elven alapuló in-situ nyomjelzéses eljárások harmadik alcsoportját az úgynevezett "elektród-süllyesztéses" módszerek alkotják. Ezt a technikát Kazarinov és munkatársai dolgozták ki 1966-ban, majd a '70-es évek elején továbbfejlesztették [1, 19]. Az "elektród-süllyesztéses" módszerrel történő vizsgálatokkal kifejlesztett mérőcellában az intenzitás mérése a szorpciós folyamat során váltakozva, a munka-elektród két eltérő pozíciójában – lesüllyesztve a központi cellatér alját képező membránhoz (ezzel a háttér minimalizálható), illetve eltávolítva onnan (β -sugárzó izotópok alkalmazása esetén a sugárzás hatótávolságát meghaladó távolságra) – történik, s a mért adatokból a felületi többletkoncentráció értéke számítható.

Az "elektród-süllyesztéses" technika a "fólia" módszer és a "vékony-réteg" módszer előnyös tulajdonságait próbálja egyesíteni. Megalkotóinak véleménye szerint mind β -, mind γ -sugárzó izotópokkal történő nyomjelzés esetén alkalmazható síma és nagy durvasági tényezőjű felületek szorpciós sajátságainak vizsgálatára. A publikált eredmények [1, 19] és a személyes tapasztalatok alapján azonban úgy tűnik, hogy az eljárás alkalmazhatósága - különös tekintettel a γ -sugárzó izotópok felhasználása - nehézkes, a méréstechnikai alapelvek nem kellőképpen kidolgozottak, s érzékenysége a síma, kompakt elektródfelületek vizsgálatában nem kielégítő.

Az elmondottak ellenére az eredeti mérőcellát és módosított, továbbfejlesztett változatait napjainkban is alkalmazzák (I.1.2. fejezet).

I.1.2. A nyomjelzéses módszerek fejlesztésének és alkalmazásának újabb irányai

A '80-as évek közepétől napjainkig terjedő időszak legfontosabb eredményeit az elektroszorpciós jelenségek kutatásában az alábbi tematikai felbontásban foglaljuk össze [2-3, 8-9, 30-31]:

- A vizsgálati módszerek fejlődése,
- Az alkalmazási terület kibővülése, speciális alkalmazási területek megjelenése.

Az elmúlt 8-10 évben a vizsgálati módszerek területén bekövetkezett fejlődést – a speciális alkalmazási területek igényeinek kielégítése mellett – a tudományos-technikai fejlődés eredményeként megjelenő korszerű műszerek (nukleáris mérőműszerek, számitógépek), a komplex (felületvizsgálati és/vagy elektrokémiai eljárásokkal kombinált) vizsgálatok igénye és a mérés technikai alapelvek bővítésének, tökéletesítésének szándéka motiválta.

A "fólia" módszereket tekintve elmondhatjuk, hogy több területen fejlesztésekre került sor. A fejlesztések – egyes új, speciális igényeket kielégítő cellatípusok mellett – elsősorban a mérés technikai alapelvek tökéletesítésére, bővítésére irányultak.

Újszerű cellakonstrukciókat alkalmaztak ioncsere folyamatok vizsgálatára [32], valamint kompakt poli- és egykristály fémelektrodok szorpciós és korróziós tulajdonságainak tanulmányozására [33]. Ugyanakkor, meg kell említenünk az ipari jelentőségű fémek, festék- és műanyagbevonatok in-situ vizsgálatára továbbfejlesztett radioelektrokémiai mérőcella (lásd II.1. fejezet) [30.c., 34]. A további fejlesztések részben a tiszta β -, illetve γ -(röntgen) sugárzó izotópokra vonatkozó mérés technikai alapelvek általánosítását [34.a.], β - és γ -sugárzást egyidejűleg emittáló radionuklidok alkalmazását [34.a-b., 35, 36], másrészt a másodlagos sugárzások (β -sugárzás visszaszóródása [31, 37], β -sugárzás által indukált röntgensugárzás [31, 38]) mérését célozták. A mérés technikai kutatások során először került sor a radioelektrokémiai cellából származó primer- és szekunder sugárzások energiaspektrumainak analízisére. Ez alapján lényeges megállapítások születtek a primer β -sugárzás "gyengülésének" [36, 39.a.] és a kis energiájú ($E < 15$ keV) γ -(röntgen)-fotonok szelektív mérésének [39.b.] a Γ -értékek meghatározásában betöltött szerepéről, a β - és γ -sugárzó izotópok (^{110m}Ag , ^{60}Co stb.) detektálhatóságáról [35, 36], valamint a másodlagos sugárzások mérésén alapuló kombinált radiokémiai és elektrokémiai vizsgálatok lehetőségeiről [31, 37, 38].

Metodikai szempontból külön ki kell emelni az először Horányi által alkalmazott "volaradiometriás" technikát, amely dinamikus vizsgálati módszer, s a ciklikus voltammetria és a radioizotópos nyomjelzéses szorpciós vizsgálatok kombinációja [6, 9, 30a, 35b]. Ezen in-situ eljárás során – a "fólia" módszerhez kifejlesztett radioelektrokémiai mérőcellát felhasználva – egyidejűleg ciklikus voltammetriás és ciklikus volaradiometriás görbéket vesznek fel, amelyek felvilágosítást adnak a felületen bekövetkező átalakulások és a felületen felhalmozódó vagy onnan eltávozó specieszek kémiai természetének kapcsolatáról.

Ugyancsak Horányi nevéhez fűződik az indirekt radioizotópos nyomjelzéses eljárások alkalmazása [6, 9]. Bizonyos esetekben a direkt módszerek nem alkalmazhatók: vagy azért, mert a vizsgálandó anyagfajta jelzése megfelelően mérhető sugárzást kibocsátó izotóppal nem valósítható meg; vagy azért, mert a jelzett speciesz előállítása

bonyolult, költséges, s alkalmazhatósága nagymértékben korlátozott. Ebben az esetben a vizsgálandó anyagfajta közvetve vizsgálható, mégpedig úgy, hogy miként változik valamilyen egyszerű, jól ismert jelzett molekula adszorpciója a szóban forgó speci-eszek hatására (pl. kompetitív, megnövelt vagy indukált adszorpció esetén).

1987 óta jelentős metodikai fejlesztésekre került sor az "elektród-süllyesztéses" eljárás vonatkozásában is. A Krauskopf és Wieckowski által kidolgozott új módszer [2-4, 40], lényegében a Kazarinov-féle technika [1, 19] továbbfejlesztett változata. A szerzők által "thin-gap" eljárásnak nevezett technikai megoldásban a legfontosabb módosítást az optikai minőségűre polírozott felületű üvegszcintillátor használata jelenti. A tapasztalatok szerint az eljárás kiválóan alkalmazható jól definiált, polikristályos síma elektródfelületek és egykristályok szorpciós viselkedésének vizsgálatára. Ha figyelembe vesszük azt, hogy ezzel a megoldással egy nagyságrenddel lehet növelni az "elektród-süllyesztéses" technika érzékenységet, könnyen belátható, hogy a Wieckowski és munkatársai által kidolgozott módszernek nagy szerepe lehet az alapvető határfelületi jelenségek tisztázásában a jól definiált elektródfelületeken. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a "thin-gap" módszer további mérés- és alkalmazástechnikai fejlesztése több lehetőség kínálkozik (II.2. fejezet [41, 42]), és a mennyiségi kiértékeléshez felhasznált összefüggések újragondolása – néhány vonatkozásban – elkerülhetetlennek látszik [43].

Végezetül röviden ismertetjük azon kutatási irányokat, a nyomjelzéses módszerek azon alkalmazási területeit, amelyeken jelentős eredmények születtek a közelmúltban. A [2-4, 9, 30] közleményekben leírtakkal összhangban ezek a következők:

(a) Törekvés az elektród/elektrolit határfelület viselkedésével kapcsolatos elvi kérdések tisztázására:

- jól definiált poli- és egykristály felületek,
- nagy durvasági tényezőjű kompakt elektródok és
- korszerű adszorbensek alkalmazása esetén.

(b) Elektródmodifikálás, indukált és megnövelt adszorpciós jelenségek vizsgálata.

(c) Különféle ipari jelentőségű szerkezeti anyagok (vas, vasötvözetek, alumínium, festékbevonatok, műanyagok stb.) felületén – a korróziós folyamatok során, illetve a korróziós inhibícióval összefüggésben – lejátszódó szorpciós jelenségek tanulmányozása.

(d) A polimerfilm elektródok sajátosságainak kutatása.

1.2. Szerkezeti anyagok radioaktív kontaminációs-dekontaminációs sajátosságainak tanulmányozása szilárd/folyadék heterogén rendszerekben

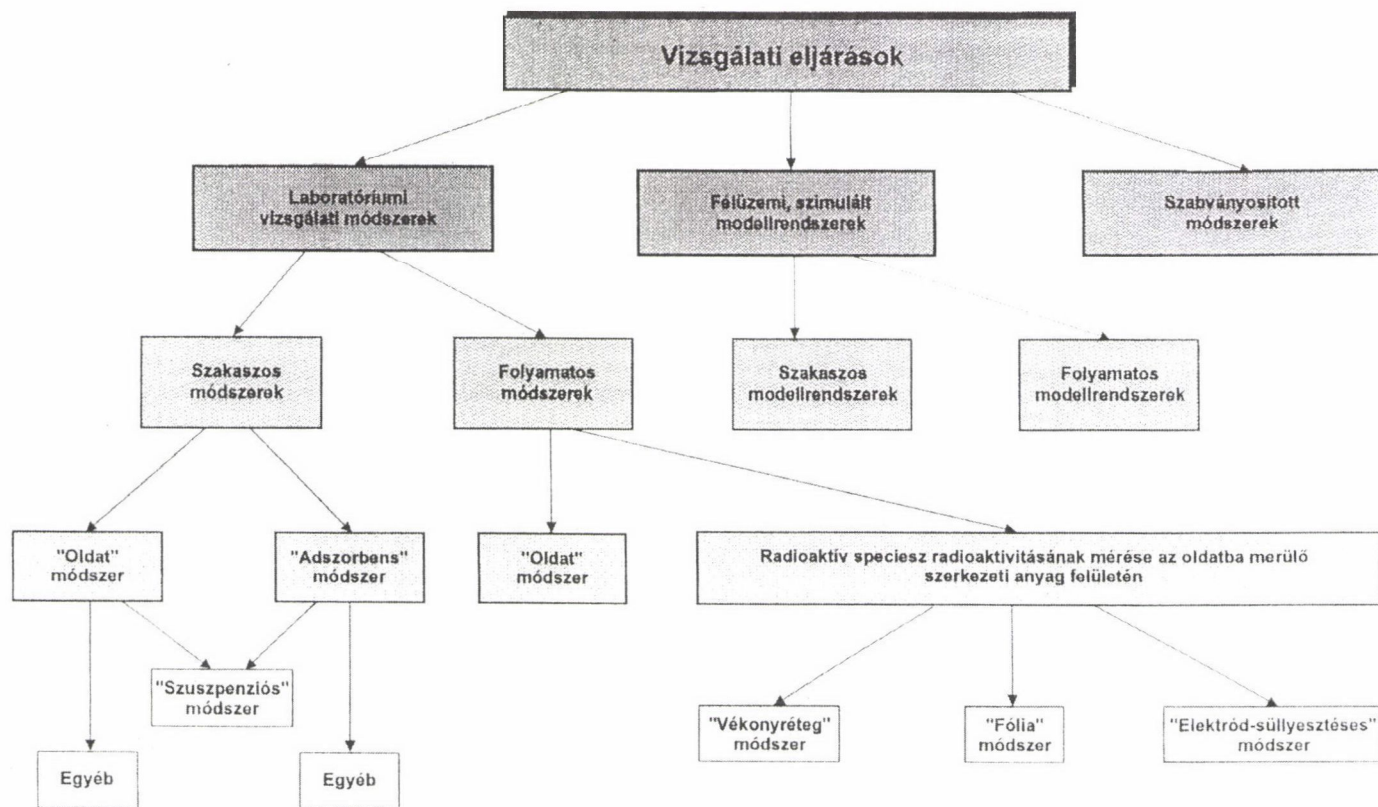
Az atomerőművek, a radionuklidokat felhasználó, illetve feldolgozó munkahelyek számának növekedésével a radioaktív kontamináció gyakorlati jelentőségű probléma lett. A nukleáris iparban a kontaminációs jelenségek döntő hányada a szerkezeti anyagok (fémek, műanyagok, festék- és galvánbevonatok) radioaktív oldattal érintkező határfelületein következik be. A különféle radioaktív szennyezők megkötődési mechanizmusának ismerete – az esetek jelentős részében – nemcsak környezet- és munkavédelmi, hanem üzemviteli szempontból is rendkívül fontos.

A szilárd/folyadék heterogén rendszerek határfelületein végbemenő kontaminációs-dekontaminációs jelenségek kutatása már évtizedek óta folyik, s a témakörrel foglalkozó közlemények száma rendkívül nagy. Nehezíti a kérdéskör áttekintő tárgyalását az, hogy a kontaminációs-dekontaminációs jelenségek kutatásában jelentős múlttal és tudományos bázissal rendelkező kutatócsoportok nem, vagy alig publikálják eredményeiket. További nehézséget okoz a rendkívül sokrétű, szerteágazó irodalmi anyag azonos szempontok alapján történő kezelése. Ez tükröződik a témakörben megjelent csekély számú összefoglaló munkából. Néhány, a kontaminációs-dekontaminációs jelenségek valamennyi vonatkozását mélyrehatóan tárgyaló dolgozattól [pl. 10-11] eltekintve, a kérdéskörrel részleteiben foglalkozó munkák zöme az üzemi kontaminációs-dekontaminációs problémákat, illetve a dekontaminációs eljárásokat ismerteti. Az egyes felületek kontaminációs- dekontaminációs viselkedésének minősítésében nagy szerepük van a szabványosított vizsgálati módszereknek. Tizenkét szabványosított eljárás részletezése a [44]-ben található. Ipari jelentőségű radioaktív specieszek megkötődési mechanizmusának laboratóriumi és félüzemi vizsgálati módszereiről és eredményeiről szintén a [44]-ben található összefoglalás.

A vázolt irodalmi anyagra támaszkodva készült a 3. ábra, amely metodikai áttekintést nyújt a szilárd/folyadék heterogén rendszerek kontaminációs-dekontaminációs kutatásában alkalmazható vizsgálati módszerekről.

II. Alternatív in-situ radioaktív izotópos nyomjelzéses módszerek és alkalmazási területeik

Az elmúlt évtizedben a VE Radiokémia Tanszékén meghonosított két in-situ radioizotópos módszer, a "fólia" és "elektród-süllyesztéses" technika egy-egy változata mérés- és alkalmazástechnikai szempontból továbbfejlesztés alatt áll. E fejezetben azon előnyökkel és lehetőségekkel foglalkozunk, amelyeket a két eljárás alternatív alkalmazása képvisel a határfelületi jelenségek vizsgálatában.



3. ábra. A kontaminációs-dekontaminációs kutatásokban alkalmazható vizsgálati eljárások áttekintése

II.1. "Fólia" módszer

A 4. ábrán látható mérőcella [20]-ban ismertetett elektrokémiai mérőcella módosított változata [34, 41-42]. A négy cellarészes radioelektrokémiai cellában a központi elektródtérhez (A) kapcsolódik a referencia- és segédelektrodtér, valamint a pH folyamatos méréséhez kialakított elektródtér (F). A referenciaelektrod (B) a központi cellatérben levő oldattal azonos oldatba merülő hidrogénelektrod, az ún. referencia-hidrogénelektrod (RHE). A segédelektrod (C) általában nemesfém (arany vagy platina). A központi cellatérben levő oldat keverését, s az inertgáz-atmoszférát nagytisztaságú argon (99,999 v%) gázbevezetés biztosítja.

A központi cellatér alja vékony műanyag (PVC vagy polietilén) fólia (vastagsága 13-15 μm). A fóliára Ar^+ -ionokkal végzett katódporlasztásos gőzöléssel 0,3-0,8 μm (1-1,5 mg cm^{-2}) vastagságú arany vezetőréteg kerül kialakításra. Az arannyal bevont műanyag fólia hordozza a mérőcella központi elektródját (D), és ez alatt helyezkedik el a detektor (E).

A központi elektród kialakítását a tanulmányozni kívánt anyag minősége szabja meg (lásd a központi elektródtér modelljét a 4. ábrán).

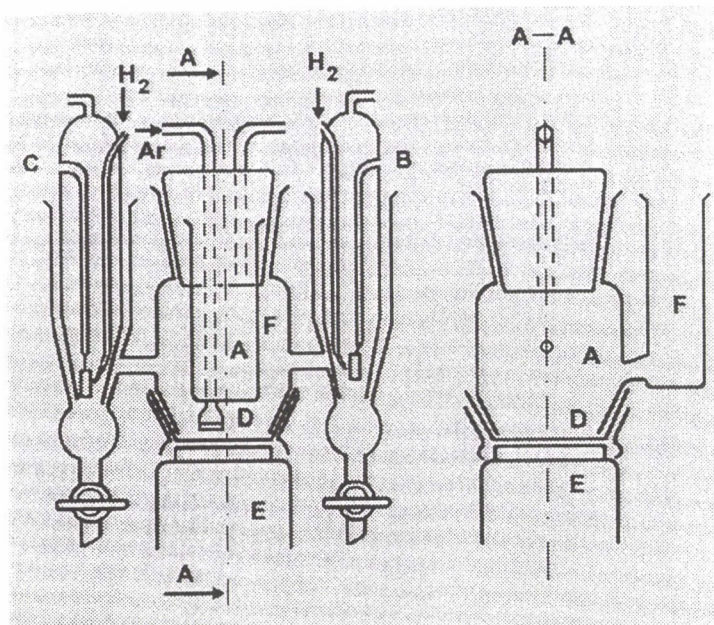
(1) Fémek vizsgálata esetén a központi elektród

- nagy valódi felületű, elektrolitikus úton leválasztott fémréteg (pl. platinázott platina [20]),
- katódporlasztásos gőzöléssel leválasztott, vékony (vastagsága: 1-1,5 mg cm^{-2}) fémréteg (pl. arany [35.b, 36, 41, 45-46.a.], alumínium [47]);
- szedimentációs úton kialakított porszerű fém minta (pl. ausztenites és duplex korrózióálló acélporminta [30.c., 34, 41-42, 46.b., 48-49] lehet.

(2) Egyéb szerves és szervetlen anyagok tanulmányozása esetén központi elektródként

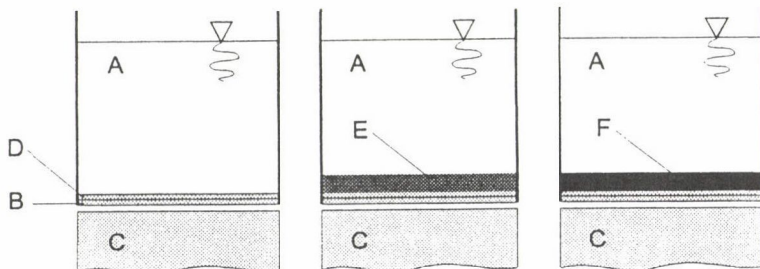
- a cella alját képező műanyag fólia (pl. polietilén [35.a.c.]),
- az arannyal bevont műanyag fólián létrehozott polimerfilm (pl. polimerfilm elektród [30.b]),
- az aranyozott műanyag fólián kialakított, a központi cellatér aljával megegyező átmérőjű festékbevonat [34.a, 50, 51] szolgál.

Az I.1.2. fejezetben kitértünk arra, hogy a jelzett specieszek felületi többletkoncentrációjának meghatározása mind a primer β -, illetve γ -(röntgen) sugárzás, mind a másodlagos sugárzások (visszaszórt β -sugárzás, indukált röntgensugárzás) mérésen alapulhat. A radioaktív sugárzás és az anyag kölcsönhatásaira vonatkozó ismeretek alapján könnyen belátható, hogy míg a másodlagos sugárzások mérése csak félempirikus



MÉRŐCELLA

A - központi elektródtér B - referenciaelektród C - segédelektród
D - munkaelektród E - detektor F - pH mérés



A KÖZPONTI ELEKTRODTÉR MODELLJE KÜLÖNBÖZŐ ADSORBENSEK ESETÉN

A - oldat B - fólia C - detektor
D - arany réteg E - acélpór F - festék réteg

4. ábra. A „fólia” módszer.

lehetőséget kínál a megkötődött specieszek mennyiségének meghatározására, az elsődleges sugárzások detektálása esetén mód van a probléma – viszonylag egyszerű – matematikai összefüggésekkel történő leírására.

E gondolatok jegyében egyértelműen megállapítható:

- (1) A "fólia" módszer – mérés technikai értelemben is – több alternatívát kínál a szilárd/folyadék határfelületek vizsgálatára.
- (2) A primer sugárzások (β , kis energiájú γ) detektálásán alapuló in-situ vizsgálatoknál megteremthetők olyan mérési feltételek (adszorbens kialakítás és vastagság, geometriai elrendezés, a vizsgált speciesz jelzésére szolgáló radioizotóp által emittált sugárzás fajtája és energiája, detektor típusa és vastagsága), amelyek lehetővé teszik az adszorbensek – mérés technikai szempontból jól definiált – tanulmányozását.

Végezetül meg kell jegyeznünk, hogy az ipari fém minták tanulmányozása a "fólia" módszerrel általában pormintákat felhasználva történik. A porszerű adszorbensek alkalmazása ugyanis jelentősen növeli a módszer érzékenységet a mintafelületek eredeti sajátosságainak lényeges módosítása nélkül. A központi elektród ezen kialakítása esetén a vizsgált specieszek akár 0,01 monorétegnél kisebb (a geometriai felületre vonatkoztatott) borítottságnál is kimutathatók. Következésképpen, egyes korróziós szempontból fontos ionok (pl. ^{36}Cl -ral jelzett Cl^- -ionok), illetve inhibitorok (pl. ^{51}Cr -mal jelzett CrO_4^{2-}) kimutathatósági határa "fólia" módszerrel lényegesen kedvezőbb, mint például az ún. "elektród-süllyesztéses" technikával.

A megkötődött specieszek felületi többletkoncentrációja – optimalizált mérési feltételek mellett, a [34]-ben felsorolt közleményekben ismertetett, általánosított mérés technikai megfontolások alapján – a következő összefüggéssel határozható meg:

$$\Gamma = \frac{I - I_s}{\alpha q I_0 \gamma} \quad (1)$$

ahol	I	a detektor által mért teljes jelgyakoriság,
	I_s	az oldatháttérnek tulajdonítható jelgyakoriság,
	α	a mérés geometriájára jellemző arányossági tényező,
	q	a központi elektród geometriai felülete,
	I_0	a radioaktívan jelzett molekula moláris aktivitása,
	γ	a központi elektród durvasági tényezője.

Az I_s értékét a különféle központi elektródtér elrendezéseknél más és más egyenlettel közelíthetjük, amelyek értelmezése korábbi dolgozatainkban [34] megtalálható.

II.2. "Elektrod-süllyesztéses" módszer

A porszerű fémminták, valamint a nagy durvasági tényezőjű fémrétegek alkalmazásából adódó nehézség, a jól definiált szerkezeti anyag-felületek kialakításának hiánya át-hidalható a csekélyebb érzékenységű, azonban a jól definiált, poli- és egykristály struk-túrájú felületek vizsgálatára alkalmas ún. "elektrod-süllyesztéses" módszerrel [2-4,40].

A 5. ábra a nyomjelzéses technika tanszékünkön meghonosított, alkalmazástechnikai szempontból továbbfejlesztett, illetve mérés technikai vonatkozásban fejlesztés alatt álló verzióját mutatja [41-42]. A mérőrendszer központi eleme – a párhuzamosan végezhető – radiokémiai és elektrokémiai mérésekhez kifejlesztett üveg-teflon-auszte-nites acél mérőcella (5. A-B. ábra). A referencia elektród ún. referencia hidrogén elek-tród (RHE); a segédelektrod minősége a mérési feladattól függ, általában platina- vagy aranyhuzal. A cella kerámia aljába került beépítésre - optikai minőségű csiszolatként – a Li-üveg szcintillátor (vastagsága az egyes kerámiatartókban 1-4 mm). Referencia és kiegészítő vizsgálatokhoz hasonlóan kialakított 0,1-5 mm vastagságú β -plasztik, illetve szilícium (AMPTX XR-100T típusú) félvezető detektorok is felhasználhatók.

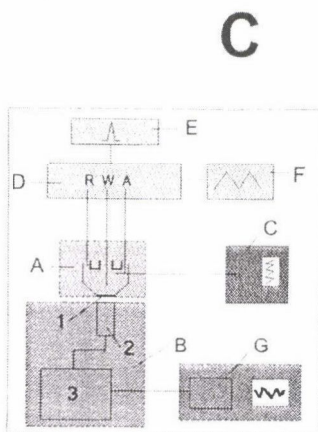
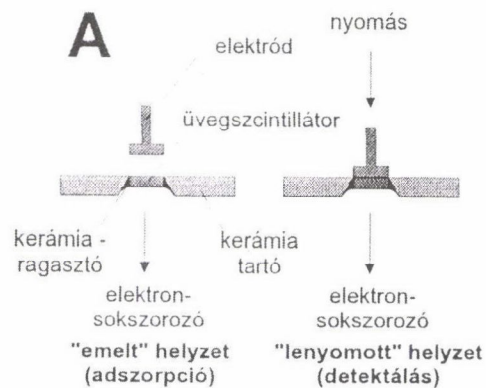
A vizsgálati metodika fontosabb lépései a 5.A. ábrán láthatók. Az elektródfelület voltammetriás karakterizálását ("meniszkusz-pozícióban") követően – ellenőrzött elek-trokémiai paraméterek mellett – játszódik le a szorpciós folyamat. Eközben az oldat-háttér jelgyakoriság (I_B) detektálható. A megfelelően kialakított (optikai minőségűre polírozott) mintafelületet a szcintillátorhoz szorítva a szorpció "befagyasztható", s a csekély vastagságú ($d < 1 \mu m$) folyadékfilmből eredő oldatháttér mellett a munka-elektrod felületén megkötődött specieszek mennyiségével arányos jelgyakoriság (I_A) meghatározható.

A felületi többletkoncentráció kiszámítása – tiszta β -sugárzó izotópokkal történő nyomjelzés esetén – a mért jelgyakoriság adatokból a következőképpen történik [3,4]:

$$\Gamma = \frac{I_A c}{I_B \mu \gamma f_b \exp(-\mu d)} \quad (2)$$

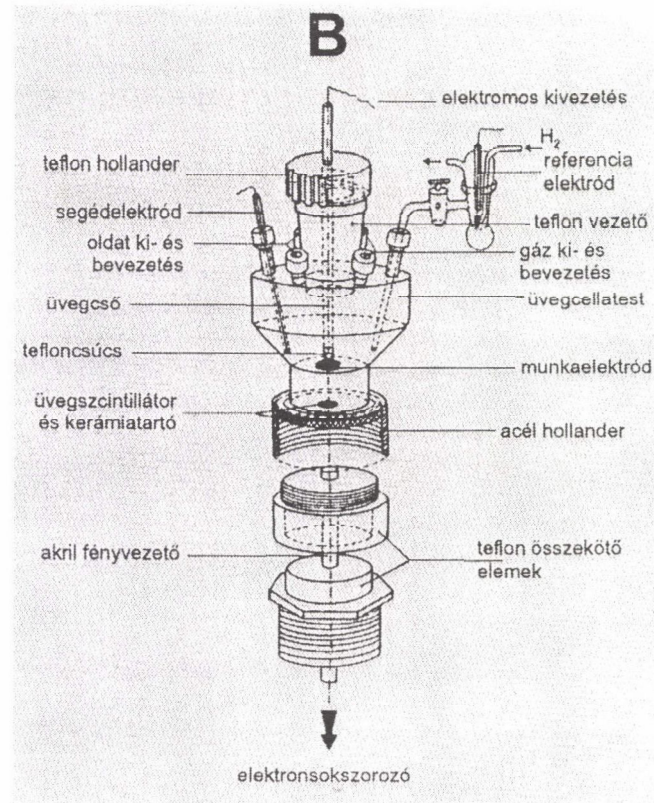
- ahol :
- μ a β -sugárzás lineáris abszorpciós együtthatója,
 - f_b a β -sugárzás visszaszórási tényezője,
 - d a folyadékfilm vastagsága a munkaelektrod leszorított helyzetében,
 - c a radioaktívan jelzett molekulák kémiai koncentrációja.

A módszer jelen változatával - megfelelően kialakított mintafelületet és detektort alkalmazva – valamennyi $E_{\beta_{max}} > 18 \text{ keV}$ energiájú β -sugárzást emittáló izotóppal



MÉRŐRENDSZER

- A- mérőcella
 B- nukleáris mérőrendszer
 1- szcintillátor
 2- elektronsokszorozó
 3- amplitúdóanalizátor
 C- pH mérő
 D- potenciosztát
 E- függvénygenerátor
 F- X-Y író
 G- számítógép



5. ábra. Az „elektrod-süllyesztéses” módszer

nyomjelezhető speciesz ($\text{H}_2^{35}\text{SO}_4$, H^{36}Cl , valamint ^{14}C -nel, ^{35}S -nel, ^{32}P -ral jelzett szerves, illetve szervetlen inhibitor stb.) specifikus megkötődése, felület szerkezetébe történő beépülése tanulmányozható. A folyamatban lévő mérés technikai fejlesztéseket követően a β -és γ -sugárzást (pl. $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{60}Co), illetve $E < 20$ keV energiájú γ (röntgen)-sugárzást (pl. ^{51}Cr , ^{55}Fe) kibocsátó radioizotópok is mérhetővé válnak. A két- és sokcsatornás (8 K) amplitúdóanalizátorra (Merion E.P., Oxford Instruments Inc) épülő nukleáris mérőrendszer és a kiegészítő elektrokémiai műszerek (5c. ábra) lehetővé teszik a felület szerkezetében bekövetkező változások értelmezését a szorpciós jelenségek tükrében.

II.3. Kutatási irányok, a módszerek alkalmazási területei

A radioizotópos nyomjelzéses módszerek – kiegészítve voltammetriás vizsgálatokkal – lehetővé teszik, hogy tanulmányozzuk:

- (1) A kompetitív és szimultán szorpciós folyamatok (adszorpció, kemisorpció stb.) kinetikáját és mechanizmusát; (pl. az Ag^+ -ionok előleválása, a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ és Cl^- -ionok adszorpciója, indukált és megnövelt szorpciója arany és platina felületeken)
- (2) Különböző fém szerkezeti anyagok korróziós viselkedését, a korróziós folyamatok kinetikáját és mechanizmusát agresszív ionok jelenlétében; (pl. ausztenites és duplex acél, illetve alumínium korróziója agresszív anionok (HSO_4^- , Cl^-) jelenlétében; a passzív oxidréteg kialakulása HTO-tartalmú oldatokban)
- (3) Korróziós inhibitorok hatásmechanizmusát; (pl. ^{14}C -nel, ^{32}P -ral, ^{35}S -nel, ^{51}Cr -mal jelzett szerves és szervetlen inhibitorok).
- (4) Fém és nemfém védőbevonatok védőképességét és stabilitását;
- (5) Radioaktív anyagok kontaminációs-dekontaminációs viselkedését szerkezeti anyagokon és bevonatokon; (pl. $^{110\text{m}}\text{Ag}$ és ^{60}Co megkötődésének kinetikáját és mechanizmusát).

III. Példák a nyomjelzéses módszerek alkalmazására

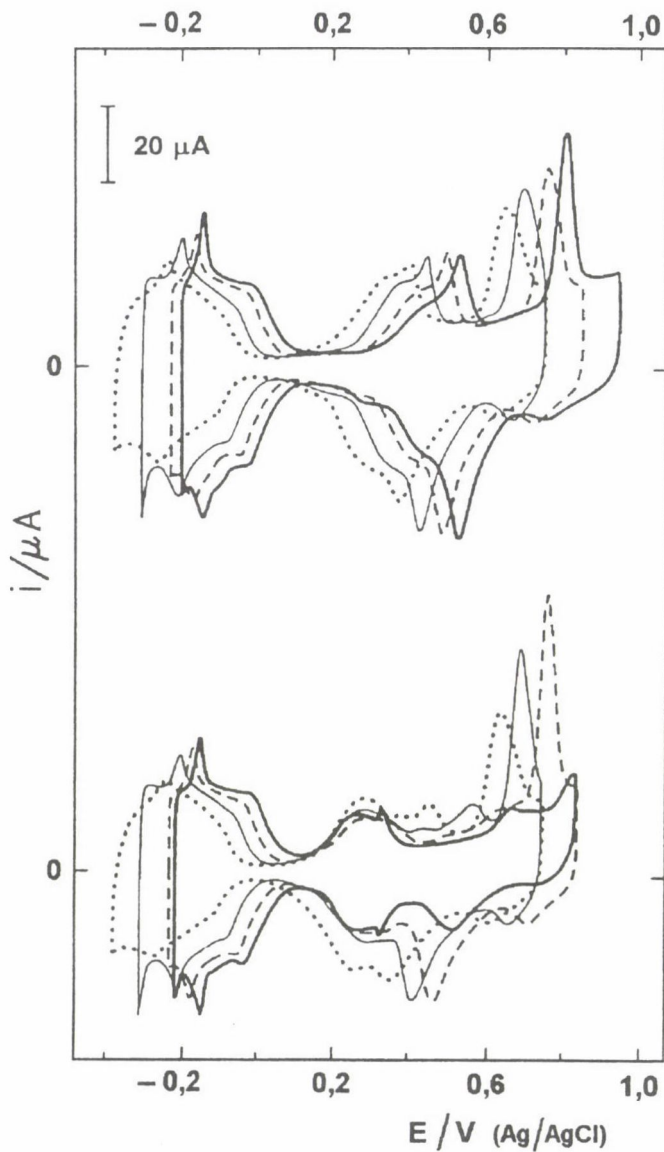
III.1. Anionok adszorpciója poli- és egykristály nemesfém elektródokon

III.1.1. A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok adszorpciója Pt (111)-felületen [52]

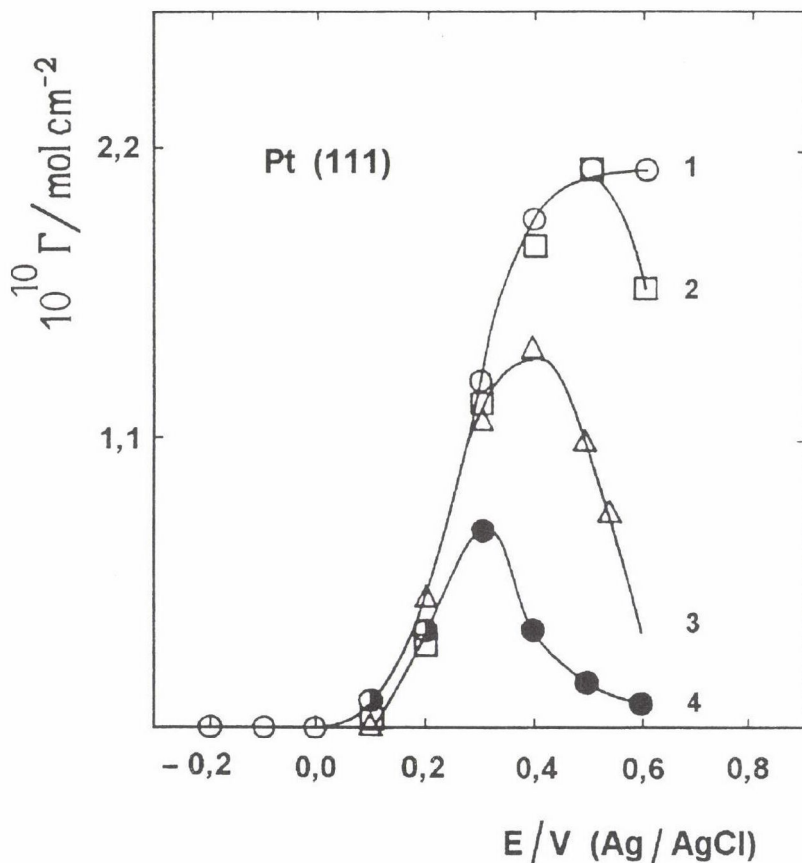
Az e fejezetben bemutatásra kerülő eredményeket korong alakú (átmérő: 9 mm, vastagság: 3 mm) (111) orientációjú egykristály Pt-elektrodon az "elektrod-süllyesztéses" technika Illinois Egyetemen (Urbana-Champaign, USA) kidolgozott változatát [40] felhasználva mértük. A közölt elektródpotenciál értékek az Ag/AgCl ($C_{\text{Cl}^-} = 1 \text{ moldm}^{-3}$) referencia-elektrodra vonatkoznak.

A 6. ábra a Pt (111)-elektrodon $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ClO}_4^-$ -tartalmú oldatban a $\text{pH} = 1-4$ tartományban $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ adagolását megelőzően (felső ábrarészlet) és azt követően (alsó ábrarészlet) mért ciklikus voltammetriás görbéket mutatja. A felső ábrarészleten hidrogén ionok adszorpciójának, illetve deszorpciójának tartománya ($E \leq 0,10\text{V}$) jól elkülönül a Pt (111)-elektrodra – tiszta perklórsav oldatban a $0,30 - 0,60 \text{ V}$ potenciálintervallumban – jellemző pillangószerű oxidációs-redukciós áramcsúcs-pártól, az ún. "butterfly"-től. A "butterfly" kielégítő értelmezése, a világ több pontján folyó intenzív kutatómunka ellenére, egyike a tudományterület nyitott kérdéseinek. Az ábrából az is kitűnik, hogy a Pt (111)-felület oxidációja és a felületi oxidációs termékek redukciója a vizsgált potenciáltartományban ($E \leq 0,90 \text{ V}$) kvázi-reverzibilis folyamatok. A $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ oldatfázisba juttatását követően lényegesen eltérő ciklikus voltammogramok mérhetők (alsó ábrarészlet). Az $E = 0,15 - 0,40 \text{ V}$ tartományban a "butterfly" helyett megjelenik egy a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok jelenlétére utaló reverzibilis oxidációs-redukciós aranycsúcs-pár, amelyet az angolszász irodalomban "anomalous wave"-nek neveztek el. Az elnevezés a Pt(111) egykristály a többi alacsony Miller-indexű Pt-egykristálytól, illetve más (111) orientációjú platinacsoportba tartozó fémtől eltérő, anomáliás voltammetriás viselkedését tükrözi. Az állandó ionerősségű ClO_4^- -alapelektrolitban ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) különböző pH-értéknél felvett voltammogram-sorozatokot összehasonlítva a 6. ábrán látható, hogy amíg az "anomalous wave"-hez rendelhető potenciálintervallum a $\text{pH} = 1-4$ tartományban lényegében azonos (alsó ábrarészlet), addig a pillangószerű reverzibilis áramcsúcs-pár helyzete pH egységenként kb. 60 mV -al eltolódik a negatívabb potenciálok irányába (felső ábrarészlet). Mindkét voltammogram-sorozatból egyértelműen kitűnik továbbá, hogy a Pt-felület oxidációjának kezdete a pH növekedésével szintén a negatívabb potenciálértékek irányába változik.

A ^{35}S -tel jelzett $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok Pt(111)-elektrodon – a korábban ismertettekkel azonos mérési körülmények között – lejátszódó adszorpciójának potenciálfüggését a 7. ábra mutatja. A négy eltérő pH-értéknél nyert $\Gamma - E$ görbén a felületi többletkoncentráció maximális értéke a pH növekedésével csökken, és a Γ_{max} -hoz tartozó elektródpotenciál érték a negatívabb potenciálok irányába tolódik el. Ezen adatokból – a 6. alsó ábrarészleten bemutatott voltammetriás görbékkel összhangban – feltételezhető, hogy a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok kizárólag az oxidmentes Pt (111)-felületen adszorbeálódnak. A fenti következtetést alátámasztja az a tény, hogy bár a pH növekedésével ($\text{pH} = 1$ -ről $\text{pH} = 4$ -re) a HSO_4^- -ionok relatív mennyisége az oldatfázisban két nagyságrenddel csökken [45], az oxidmentes elektródfelületen eltérő pH-értékeknél mért Γ -E összefüggések közös burkológörbével jellemezhetők. Figyelemre méltó továbbá, hogy a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -szorpció kezdőpotenciálja a 7. ábrán lényegében egybeesik a pH-független, reverzibilis oxi-



6. ábra. Pt(111) egykristály elektród ciklikus voltametriás görbéi $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ClO}_4^-$ tartalmú alapelektrolitban eltérő pH-értékeknél. A felső ábraszorozat a $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ adagolást megelőzően, az alsó ábraszorozat az adagolást követően mért voltammogramokat mutatja. Az eltérő pH-értékeknél a következő jelölést alkalmaztuk: pH=1 (—); pH = 2 (---); pH = 3 (— · —); pH = 4 (····). A polarizáció sebessége 50 mV s^{-1} .



7. ábra. A biszulfát adszorpció potenciálfüggése Pt(111)-elektrodon 2×10^{-4} mol dm^{-3} ^{35}S -nel jelzett Na_2SO_4 -tartalmú $0,1$ mol dm^{-3} NaClO_4 - HClO_4 elegyben. Az eltérő pH-értékeknel a következő jelölést alkalmaztuk: pH = 1 (1. görbe); pH = 2 (2. görbe); pH = 3 (3. görbe); pH = 4 (4. görbe).

dációs-redukciós áramcsúcs-pár ("anomalous wave") jelentkezéséhez rendelhető elektródpotenciál értékkel ($E = 0,15$ V) a 6. alsó ábrarészleten.

Az elmondottak tükrében megállapítható, a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok adszorpciójának a Pt(111)-elektrodon az 1-4 pH-tartományban számottevő pH-függése nincs. Az oldatfázis pH-értékétől (azaz a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -aránytól) függetlenül feltehetően a protonált specieszek (HSO_4^-) adszorbeálódnak.

III.1.2.A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ - és $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ -ionok megkötődése polikristályos Au felületen [45, 46.a]

A következőkben tárgyalandó radioizotópos nyomjelzéses és voltammetriás méréseket a "fólia" módszer II.1. fejezetben bemutatott változatával végeztük. Az adsorbensként alkalmazott aranyelektrod geometriai felülete $4,9 \text{ cm}^2$ volt; a felület érdességi tényezője 2,6 és 6,2 között változott. A közölt elektródpotenciál értékek az ún. referencia-hidrogénelektrodra (RHE) vonatkoznak.

A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -elektroszorpció potenciálfüggésének meghatározása két eltérő módszerrel, az ún. "folyamatos" és "megszakításos" elektródpotenciál-változtatással történt.

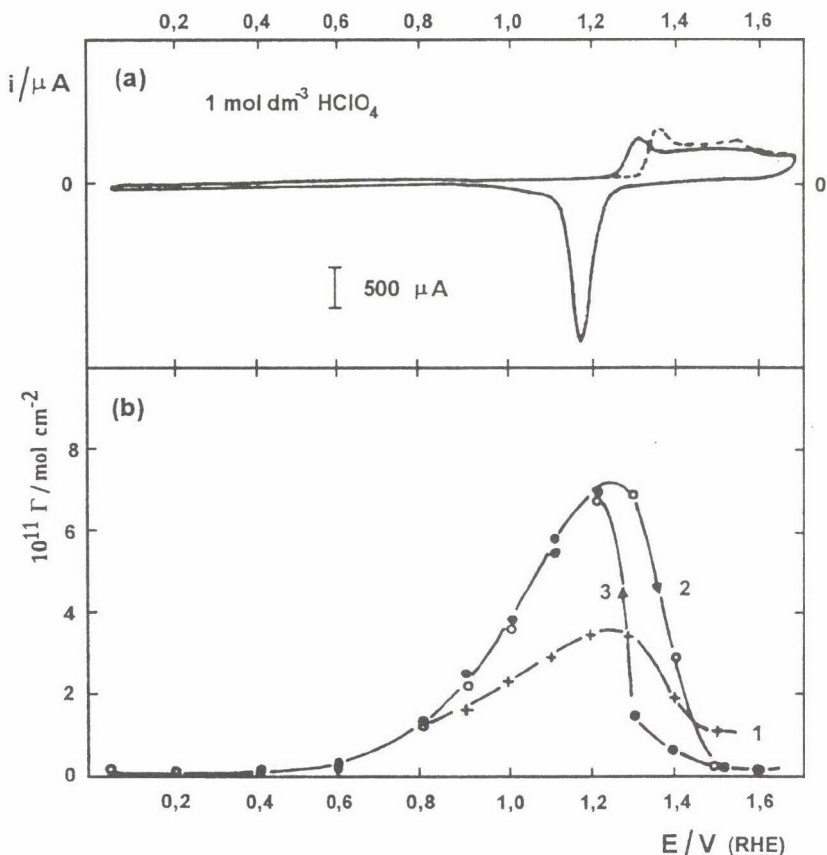
A "folyamatos" eljárás esetén a felület ciklikus voltammetriás karakterizálását követően $-0,05 \text{ V}$ potenciálértékről indulva – folyamatosan változtattuk az elektródpotenciált pozitív, illetve negatív irányban, valamennyi potenciálértéken meghatározva a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok felületi többletkoncentrációját.

A "megszakításos" vizsgálati metodika alkalmazása során – a két egymást követő adszorpciós mérés között – 3-5 voltammetriás ciklussal ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) az $0,05\text{-}1,65 \text{ V}$ potenciáltartományban kondicionáltuk (megújítottuk) az elektródfelületet, s eltávolítottuk az esetlegesen megkötődött oldatszennyező komponenseket. Ekkor – szemben a folyamatos potenciálváltoztatással – valamennyi elektródpotenciál értéknél a felület kiindulási állapota reprodukálható, és a voltammetriás görbék alapján ellenőrizhető.

A 8.a és 9.a ábra a polikristályos aranyelektrod voltammogramját mutatja 1 mol dm^{-3} (8.a ábra) és $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (9.a ábra) HClO_4 alapelektrolitban, $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ jelzett H_2SO_4 oldatfázishoz való adagolását megelőzően (folyamatos vonal) és az adagolást követően (szaggatott vonal). Az aranyfelület voltammetriás viselkedése a két eltérő koncentrációjú HClO_4 -oldatban azonos, jól egyezik az irodalmi adatokkal [53], alátámasztva, hogy a polikristályos arany/ HClO_4 -alapoldat rendszer tisztasága megfelel az elektrokémiai gyakorlat elvárásainak. A szaggatottan kihúzott görbéket összehasonlítva a folyamatos vonallal jelölt adatokkal belátható, hogy a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok jelenléte blokkolja a felület aktív helyeit, az aranyfelület elektrooxidációjának kezdőpotenciálját kb. 80 mV -tal pozitív irányban eltolva.

A 8.a és 9.a ábrán szemléltetett voltammetriás görbék nagyfokú hasonlósága ellenére, a 8.b és 9.b ábrák adataiból kitűnik, hogy a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok adszorpciója aranyfelületen alapvetően függ a kísérleti körülményektől és az alkalmazott polarizációs vizsgálati metodikától. Ez a tény a Γ -értékekben – azonos koncentrációjú H_2SO_4 -oldatból történő adszorpció esetén – közel egy nagyságrend eltérést okozhat.

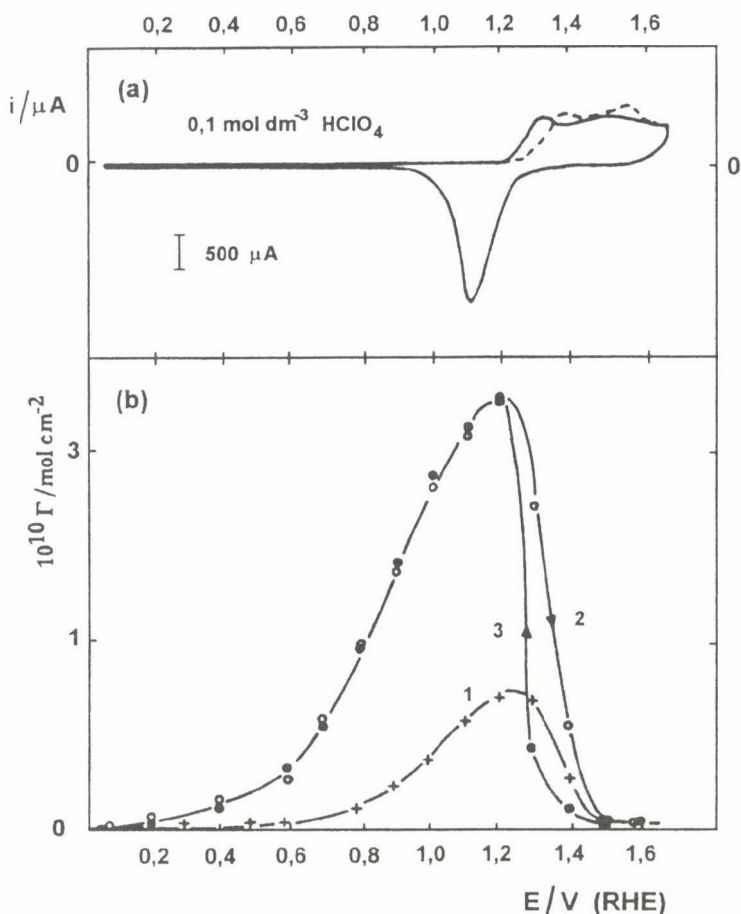
A jelenség értelmezése érdekében mindenekelőtt le kell szögeznünk, hogy a lényegesen különböző felületi többletkoncentráció-értékek forrása nem a véletlen mérési hiba. A kapott összefüggések reprodukálhatók, és a két karakterisztikus Γ -E függvény



8. ábra. (a) A polikristályos aranyelektrod ciklikus voltammogramja 1 mol dm⁻³ HClO₄ oldatban, 2x10⁻⁴ mol dm⁻³ H₂SO₄ adagolása előtt (folyamatos vonal) és az adagolást követően (szaggatott vonal). A polarizáció sebessége 25 mV s⁻¹.

(b) A HSO₄⁻/SO₄²⁻-adszorpció potenciálfüggése aranyfelületen „folyamatos” (1. görbe, pozitív irányú potenciál változtatás) és „megszakításos” (2-3. görbe) vizsgálati metodikát alkalmazva. A kísérleti körülmények megegyeznek (a)-ban leírtakkal.

(1. görbe 8.b ábrán, illetve 2-3. görbe 9.b ábrán) jól egyezik a Horányi [54], illetve Wieckowski [55] és munkatársai által közölt eredményekkel. Az a és b ábrarészleteket összehasonlítva a 8. és 9. ábrán megállapítható, hogy a pozitív és negatív irányú potenciál változtatás során – a felületi többletkoncentrációk abszolút értékétől függetlenül – mérhető hiszterézis (2-3. görbék 8.b és 9.b ábrán) az arany-oxid képződésével, illetve az oxidréteg redukciójával magyarázható. Az eredmények alapján valószínűsíthető, hogy a HSO₄⁻/SO₄²⁻-ionok szignifikáns reverzibilis megkötődése az oxidmentes aranyfelületen következik be.



9. ábra (a) A polikristályos aranyelektrod ciklikus voltammogramja $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ oldatban, $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ adagolása előtt (folyamatos vonal) és az adagolást követően (szaggatott vonal). A polarizáció sebessége 25 mV s^{-1} . (b) A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -adszorpció potenciál-függése aranyfelületen „megszakításos” vizsgálati metodikát alkalmazva (2-3. görbe). A kísérleti körülmények megegyeznek az (a)-ban leírtakkal. Összehasonlításképpen, az 1. görbe az $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ben „megszakításos” polarizációs eljárással mért eredményeket mutatja.

A "folyamatos" és a "megszakításos" polarizációs technikával nyert eredmények eltérése nyilvánvalóan összefüggésben van a felületek eltérő kiindulási állapotával (8.b ábra). (A rendkívül kis koncentrációjú szennyező komponensek jelenléte az oldatfázisban nem szükségszerűen befolyásolja a voltammogramok alakját, kompetitív megkötődésük azonban csökkentheti a gyengén szorbeálódó $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok felületi többlet-koncentrációját.)

Mindezen elképzelések azonban nem adnak felvilágosítást arról, hogy $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú HClO_4 -ban – még azonos vizsgálati metodikát alkalmazva is – a $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ -ionok adszorpciója lényegesen meghaladja az 1 mol dm^{-3} HClO_4 -ban mért eredményeket (9.b ábra).

A kérdéskör értelmezése szempontjából négy tényező komplex tárgyalása elengedhetetlen [45]. Ezek:

- a ClO_4^- -ionok kompetitív adszorpciójának hatása a $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ -megkötődésre;
- a $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ -ionok adszorpciójának pH-függése;
- a "nyomnyi" mennyiségű oldatszennyező komponensek (pl. Cl^- -ionok) jelenléte és kompetitív adszorpciója;
- az elektródfelület durvasági tényezőjének szerepe.

Irodalmi adatok ([9, 53] és az ott feltüntetett hivatkozások) igazolják, hogy a ClO_4^- -ionok adszorpciója aranyfelületen rendkívül kismértékű, specifikus megkötődésük nem szignifikáns. Az anionok relatív szorpciós erősségére aranyelektrodon a következő sorrend valószínűsíthető:

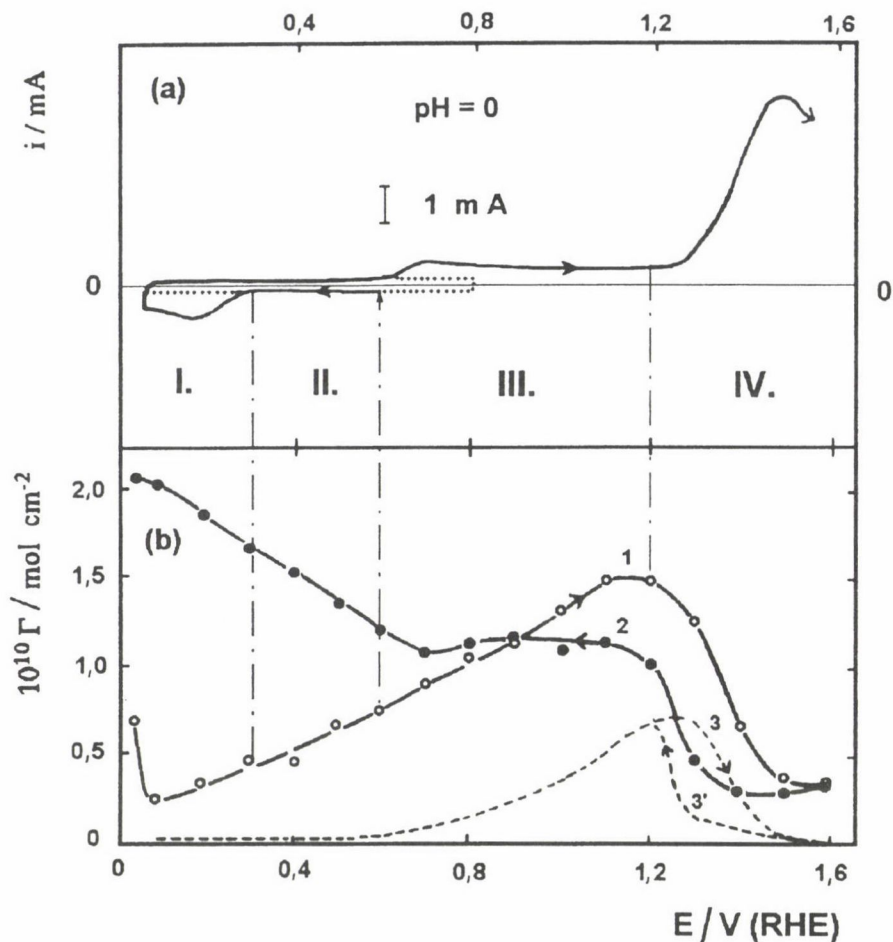
$$\text{F}^-, \text{ClO}_4^- \ll \text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- \quad (3)$$

Tekintettel a (3)-ban vázolt relatív szorpciós erősségi sorrendre, a ClO_4^- - és $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ -ionok közti aktív kompetíció – a tízszeresére növelt perklórsavkoncentráció (9.b ábra) ellenére – kizárható. Természetesen, az egy nagyságrenddel megnövelt HClO_4 -alapelektrolit-koncentráció (1 , illetve $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) maga után vonja az oldat pH-jának, valamint az oldatszennyező komponensek mennyiségének arányos növekedését.

Figyelembe véve a $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ -ionok aranyfelületen mérhető gyenge és pH-független elektroszorpcióját [45, 55] belátható, hogy a Γ -értékek nagyságát az elektrokémiai környezet – jelen esetben elsősorban az oldatszennyező komponensek (a HClO_4 -alapelektrolitban a Cl^- -ion „nyomok”) kompetitív megkötődése – alapvetően befolyásolja.

A radioizotópos nyomjelzéses technika – voltammetriás mérésekkel kombinálva – lehetőséget ad a H_2SO_3 vizes oldatában képződő specieszek ($\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$ -ionok és/ vagy molekuláris SO_2 , valamint oxidációs és redukciós termékeik) és a $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ -ionok adszorpciós viselkedésének összehasonlító elemzésére. Ezen vizsgálatok alapján mélyebb ismereteket kaphatunk a H_2SO_3 oxidációs és redukciós termékeinek kémiai karakteréről és szorpciós tulajdonságairól [46.a.].

A 10.a ábra a vákuumgőzöléssel előállított polikristályos aranyelektrod voltamogramját mutatja 1 mol dm^{-3} koncentrációjú HClO_4 -alapelektrolitban $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ HSO_3^- jelenlétében (folyamatos vonal) és hiányában (pontosított vonal). A ^{35}S -nel jelzett HSO_3^- -megkötődésének Γ -E görbéit aranyon 1 mol dm^{-3} HClO_4 (pH=0) oldatban a 10.b



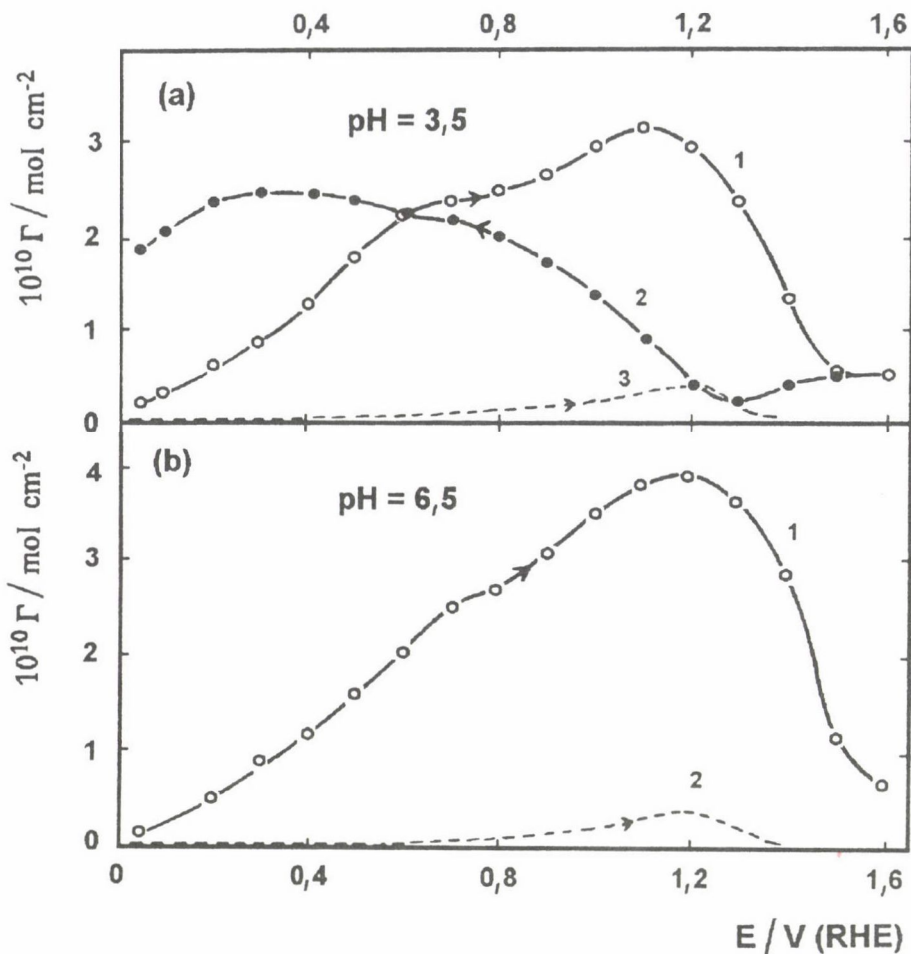
10. ábra. (a) A polikristályos aranyelektrod ciklikus voltammetriás görbéi 1 mol dm⁻³ HClO₄ oldatban 2x10⁻⁴ mol dm⁻³ ³⁵S-nel jelzett HSO₃⁻ adagolását megelőzően (pontvonal) és az adagolást követően (folytonos vonal). A polarizációs potenciál kezdő értékét (0,60 V), valamint a polarizáció irányát nyíl jelzi. A polarizáció sebessége: 100 mVs⁻¹.

(b) A biszulfit ionok (valamint az oxidációs és redukciós termékeik) szorpciójának potenciál-függése polikristályos aranyon pozitív (1. görbe) és negatív (2. görbe) irányú polarizáció során. A kísérleti körülmények megegyeznek a 10.a. ábránál leírtakkal. Összehasonlításképpen a 3-3' görbe (pozitív és negatív irányú polarizáció) mutatja a biszulfát-adszorpció potenciál-függését polikristályos aranyon ³⁵S-nel jelzett Na₂SO₄-et tartalmazó (2x10⁻⁴ mol dm⁻³) 1 mol dm⁻³ HClO₄ oldatban.

ábra szemlélteti (1-2. görbék). Összehasonlításképpen a 3 és 3' görbék a 10.b ábrán a radioizotóposan nyomjelzett HSO_4^- -ionok adszorpciójának potenciálfüggését mutatják a már ismertetett kísérleti körülmények között. A 10.b ábrából kitűnik, hogy a biszulfid ionok szorpciójának legkevesebb négy tartománya különíthető el a 0,05-1,65 V potenciáltartományban. Az $E \leq 0,30$ V intervallumban a H_2SO_3 -redukciója redukciós termékekkel fedett aranyfelületet eredményez (I. tartomány az 1. görbén). Feltételezve, hogy $E=0,05$ V-on az elektród felületén kizárólag redukciós termékek vannak jelen, az egy ^{35}S -nel jelzett, szorbeálódott molekula redukciójához szükséges elektronok száma (epm= elektron/molekula) számítható, felhasználva az adszorpció során mérhető redukciós töltéstranszportot ($Q=45 \mu\text{C cm}^{-2}$), valamint a 0,05 V-on mért telítési felületi többletkoncentrációt ($\Gamma=7 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$). (A redukciós töltést (Q) a katódos i-E görbe integrálásával határoztuk meg a 0,05-0,30 V potenciáltartományban. A Q érték kiszámításánál figyelembe vettük a kettős rétegre jellemző maradékáramot.) Az "epm" értéke 0,05 V-on 6,6-nak adódott. Annak ellenére, hogy az "epm" meghatározásánál felhasznált adatok becsült hibája elérheti a 20 %-ot, valószínűsíthető, hogy a 0,05 V-on adszorbeálódott redukciós termék szulfid. Természetesen, az első redukciós lépésben a biszulfid ionok redukciója elemi kénné nem zárható ki. A szulfidok (és polyszulfidok), mint lehetséges adszorbeált specieszek képződését már Weaver [56] és Szklarczyk [57] és munkatársai is kimutatták, az „oldott SO_2 ” aranyon és platinán lejátszódó elektro-redukcióját tanulmányozva. Az $E=0,30$ V potenciál alatt a Γ értékének mind növekedését, mind csökkenését megfigyelhetjük (I. tartomány az 1. görbén, 10.b ábra). Ez feltehetően azzal magyarázható, hogy a molekuláris SO_2 (vagy biszulfid ionok) megkötődése szuperponálódik a redukciós termékek potenciálfüggő adszorpciójára.

A 0,30-0,60 V potenciálintervallumban (II. tartomány az 1. görbén, 10.b ábra), ahol a kénessavból származó specieszek mind az oxidációra, mind a redukcióra nézve lényegében stabilisak, a biszulfid ionok (és/vagy molekuláris SO_2) felületi többletkoncentrációja az anódos polarizálás során növekszik. A Γ értékek további növekedését tapasztaljuk a 0,60-1,20 V potenciáltartományban, amely az oxidációs termékek folyamatos képződésére és adszorpciójára utal (III. tartomány a 10.b ábra 1. görbéjén). Az $E \geq 1,20$ V intervallumban (IV. tartomány az 1. görbén) – a 10.a ábrán bemutatott voltammetriás adatokkal összhangban – megállapítható, hogy

- (a) a redukciós termékek oxidálódnak, majd deszorbeálódnak az Au-felület elektrooxidációjának kezdeti fázisában,
- (b) az aranyfelület elektrooxidációjával párhuzamosan az oxidációs termékek felületi többletkoncentrációja jelentősen lecsökken. Ez alapján feltételezhető, hogy a felületi oxidok nem biztosítanak aktív helyeket az SO-típusú specieszek szorpciójához.



11. ábra. (a) A biszulfít/szulfít ionok (valamint az oxidációs és redukciós termékek) szorpciójának potenciálfüggése polikristályos aranyon pozitív (1. görbe) és negatív (2. görbe) irányú polarizáció során 1 mol dm⁻³ NaClO₄-HClO₄-oldatban (pH = 3,5) 2 × 10⁻⁴ mol dm⁻³ ³⁵S-nel jelzett HSO₃⁻ jelenlétében. Összehasonlításképpen a 3. görbe (pozitív irányú polarizáció) mutatja az SO₄²⁻-adszorpció potenciálfüggését polikristályos aranyon ³⁵S-nel jelzett Na₂SO₄-et tartalmazó (c = 2 × 10⁻⁴ mol dm⁻³) NaClO₄-HClO₄-alaelektrolitban (c_{perklorát} = 1 mol dm⁻³, pH = 3,5).

(b) A biszulfít/szulfít ionok (valamint az oxidációs termékek) szorpciójának potenciál-függése polikristályos aranyon pozitív irányú polarizáció során (1. görbe) 1 mol dm⁻³ NaClO₄-alaelektrolitban (pH = 6,5) 2 × 10⁻⁴ mol dm⁻³ ³⁵S-nel jelzett HSO₃⁻/SO₃²⁻ jelenlétében. Összehasonlításképpen a 2. görbe (pozitív irányú polarizáció) mutatja az SO₄²⁻-adszorpció potenciálfüggését polikristályos aranyon ³⁵S-nel jelzett Na₂SO₄-et tartalmazó (c = 2 × 10⁻⁴ mol dm⁻³) 1 mol dm⁻³ (pH = 6,5) NaClO₄-oldatban.

A pozitív és negatív irányú Γ -E görbék között (III. és IV. tartományok az 1-2. görbéken, 10.b ábra) tapasztalható jelentős hiszterézis alátámasztja, hogy az oxidációs termékek nem kötődnek meg az oxidálódott aranyfelületen. A negatív irányú polarizáció során (III. és IV. tartomány a 2. görbén) az oxidációs termékek adszorpciója azon a potenciálértéknél kezdődik, ahol a redukció eredményeként oxidmentes fémfelület keletkezik, azaz a Γ -E görbe összhangban van az aranyfelület redoxi átalakulásaival (lásd még az 8.a ábrát). Meg kell jegyeznünk, hogy az $E \leq 0,60$ V intervallumban, ahol az oldatban jelenlévő kénssav nem oxidálódik, ismeretlen S-tartalmú specieszek jelentős megkötődését figyelhetjük meg az oxidációs termékekkel borított Au-felületen (I. és II. tartomány a 2. görbén). (A jelenség értelmezésére a [46.a.] közleményben megtalálható.) A kénssavból származó specieszek megkötődését (1-2. görbék) összehasonlítva a biszulfát ionok (3-3' görbék a 10.b ábrán) adszorpciójával belátható, hogy

- (a) a biszulfát ionok megkötődésével ellentétben, a HSO_4^- -ionok adszorpciója reverzibilis az oxidmentes Au-felületen (lásd még 8.b - 9.b ábrák),
- (b) a biszulfát/szulfát ionok relatív szorpciós képessége lényegesen alacsonyabb a kénssavból létrejövő specieszekénél.

A szorpciós jelenségek mélyebb megismeréséhez hozzásegíthet a biszulfát-, valamint a biszulfát-megkötődés potenciálfüggésének vizsgálata ClO_4^- -tartalmú alapoldatokban különböző pH (3,5 és 6,5) értékeken. A szorpciós folyamatok során mért Γ -E görbéket az 11.a és b ábra szemlélteti. Az 1. és 2. görbék a 10.b és 11.a ábrán rávilágítanak arra, hogy a biszulfát/szulfát-adszorpció pozitív, illetve negatív irányú polarizáció révén nyert Γ -E görbéinek hiszterézise a pH emelkedésével növekszik. A jelenség feltehetően az Au-felületi oxidok képződése és redukciója között magasabb pH értékeken jelentkező megnövekedett irreverzibilitással hozható összefüggésbe [46.a.,53]. A felületi többletkoncentráció értékek növekedése az oldat pH-jának növelésével (amint az a 10-11. ábrákból kitűnik) arra utal, hogy a biszulfát/szulfát ionok (valamint az oxidációs termékek) növekvő mértékben halmozódnak fel a redukált adspecieszektől mentes aranyfelületen. (Ezzel összefüggésben azonban meg kell jegyeznünk, hogy a kénssav oldatban képződő specieszek relatív aránya, valamint a felületi aktív helyek karaktere is változik a pH-val, ami befolyásolhatja a telítési Γ értéket). Az eltérő pH-kon mért biszulfát/szulfát-adszorpció potenciálfüggését tekintve megállapítható, hogy a pH növelésével az adszorbeálódott anionok felületi többletkoncentrációja csökken. Ez a jelenség – ahogy arra korábban utaltunk – elsősorban az oldatszennyezők "versengő" adszorpciójával magyarázható [45, 54, 55]. A 8-11. ábrán bemutatott adatok egyértelműen alátámasztják a biszulfát/szulfát ionok, az elektrooxidációjuk, illetve redukciójuk során képződő SO-típusú specieszek, valamint a biszulfát/szulfát ionok alapvetően különböző szorpciós tulajdonságait.

III.2. Ag^+ -ionok leválása polikristályos arany és korrózióálló acél felületén [34.a, 36]

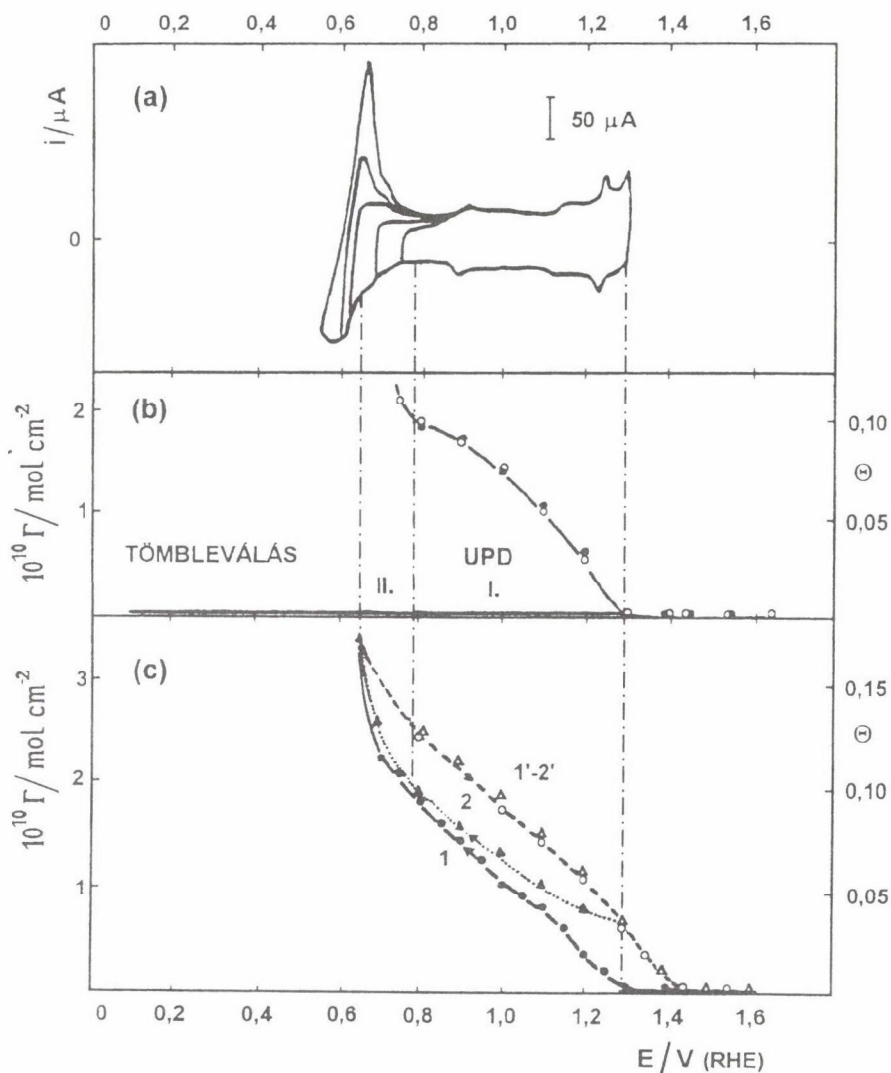
A fémek előleválása (underpotential deposition), azaz a fémionok részleges, vagy teljes töltésátlépéssel járó leválása (adszorpciója) elektrolitokból idegen fémek felületére az egyensúlyi Nernst-potenciáljuknál pozitívabb elektródpotenciál értékeken már több évtizede ismert és kutatott jelenség. A fémionok előleválása során képződő adszorbeált fémrétegekkel módosított felületek (az esetek döntő hányadában mono- vagy szubmonoréteg borítottság mutatható ki) gyakorlati felhasználása több területen (katalízis, korrózió, félvezető technika stb.) igen jelentős.

Az in-situ radioizotópos nyomjelzéses „fólia” módszer – megfelelő detektálási eljárást alkalmazva és voltammetriás mérésekkel kombinálva – eredményesen alkalmazható az $^{110\text{m}}\text{Ag}$ -mel jelzett Ag^+ -ionok leválásának tematikus vizsgálatára. A témakörben folyó kutatásnak gyakorlati aktualitást ad az a tény, hogy a Paksi Atomerőmű VVER típusú reaktorblokkjainak primer hűtőkörében a radioaktív korróziós termékek okozta radioaktív szennyezés (kontamináció) jelentős hányada az $^{110\text{m}}\text{Ag}$ izotópnak tulajdonítható. Az Ag -leválás kinetikájának és a rétegeképződés mechanizmusának tanulmányozása távlatokban lehetőséget nyújthat hatékony felületvédelmi, illetve dekontaminálási eljárások kidolgozására.

A polikristályos aranyelektrodon voltammetriás és a radioizotópos nyomjelzéses módszerrel mért adatok közötti összefüggést szemlélteti a 12. ábra.

A 12.a. ábra az aranyelektrod – a polarizáció alsó potenciálértékének negatív irányú, többlépéses eltolásával készült – ciklikus voltammetriás görbéit mutatja $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ }^{110\text{m}}\text{Ag}$ -mel jelzett AgNO_3 jelenlétében. Az ábrából kitűnik, hogy az Ag^+ -ionok előleválása két jól elkülöníthető potenciáltartományban játszódik le (UPD I. és II.). A $0,78 - 1,30 \text{ V}$ intervallumban az ezüst atomos leválása tapasztalható. Ugyanakkor, a tömbfázis-képződést közvetlenül megelőző $0,65 - 0,78 \text{ V}$ -os potenciáltartományban az Ag^+ -ionok előleválása eltérő mechanizmussal (feltehetően háromdimenziós „szigeteket” képezve) megy végbe. Ezt a feltételezést az Ag -atomok által megnövelt $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -adszorpció vizsgálata során nyert eredmények is alátámasztják [54, 58, 59]. Az $E = 0,65 \text{ V}$ potenciálértéknél – amely megegyezik a rendszerre jellemző reverzibilis Nernst-potenciállal – negatívabb potenciálokon megkezdődik az Ag -tömbleválás.

A 12.b. ábrán az Ag^+ -ionok felületi többletkoncentrációjának ún. „megszakításos”, a 12.c. ábrán pedig „folyamatos” módszerrel felvett potenciálfüggése látható. A két ábra összehasonlító elemzése a Γ - E összefüggések alapvetően hasonló jellege mellett, több – az eltérő polarizációs technikák alkalmazására és ezzel összefüggésben a felület



12. ábra. (a) A polikristályos aranyelektrod negatív irányú potenciálablak-eltolással $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -oldatban $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} 110^m \text{ Ag}$ -mel jelzett AgNO_3 jelenlétében felvett ciklikus voltammetriás görbéi. A polarizáció sebessége: 10 mV s^{-1} .

(b) Az Ag-megkötődés potenciálfüggése aranyfelületen „megszakításos” polarizációs módszer alkalmazása esetén, negatív (üres kör) és pozitív (sátirozott kör) irányú potenciál változtatással.

(c) Az Ag-megkötődés potenciálfüggése eltérő előkezeltségű aranyfelületeken „folyamatos” polarizációs módszer alkalmazásakor. Oxiddal borított aranyfelületről indított katódos, illetve anódos potenciáletolás esetén (1, ill. 1' görbék). Oxidmentes aranyfelületről kiindulva katódos, illetve anódos polarizálással (2, ill. 2' görbék).

állapotában jelentkező különbségre visszavezethető – eltérést, illetve látszólagos ellentmondást tár fel.

Az előleválásra jellemző voltammetriás görbékkel összhangban a 0,65 - 1,30 V potenciáltartományban mindkét módszerrel $\Gamma \leq 3,5 \times 10^{-10}$ mol cm⁻² felületi többletkoncentració mérhető, amely – feltételezve, hogy monoréteg-borítottság esetén a $\Gamma = 2 \times 10^{-9}$ mol cm⁻² [60] – kevesebb, mint 20%-os felületi borítottságnak felel meg. Ez lényegesen kisebb a korábbi, elsősorban mikrocoulombmetriás módszerrel meghatározott felületi borítottság értékeknél [61].

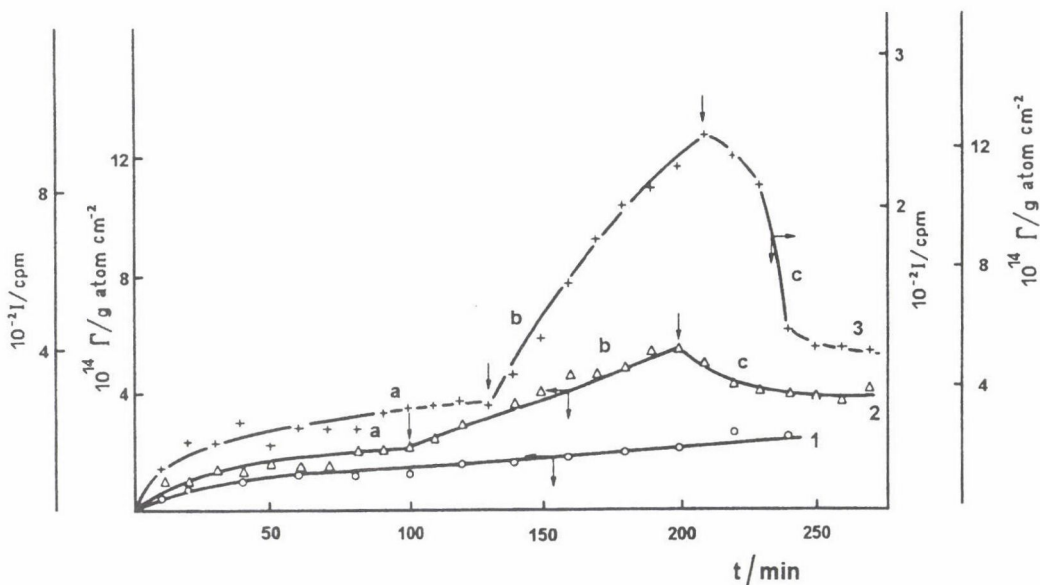
A felület megújításával járó „megszakításos” módszer esetén nem tapasztalható hiszterézis az eltérő irányú potenciálváltoztatással mért Γ -értékek között (12.b. ábra), míg „folyamatos” polarizációs technika alkalmazásakor a Γ -értékek közötti különbség jelentős (12.c. ábra). A 12.c. ábra alapján belátható, hogy a felület minősége és előkezelése jelentősen befolyásolja a megkötődést. Oxidmentes felületen (2. görbe) katódos potenciálváltoztatás esetén nagyobb felületi többletkoncentració mérhető, mind az oxiddal borított aranyelektrodon (1. görbe). Megfigyelhető az azonos irányú potenciáleltolás esetén, de különböző kiindulási felületen mért görbék hasonló lefutása (12.c. ábra 1-2. görbék $E < 1,00$ V, illetve 1'-2'. görbék), valamint az a tény, hogy a görbék között fennálló hiszterézis a felület kiindulási állapotától (oxidál borított, illetve oxidmentes) függetlenül kialakul a folyamatos potenciálváltoztatás során.

Mindkét metodika alkalmazása esetén az $E = 1,40$ V-nál pozitívabb potenciálokon a felületi többletkoncentració értéke – az in-situ radioizotópos nyomjelzéses módszerrel biztosítható – kimutathatósági határ ($\Gamma \leq 1 \times 10^{-11}$ mol cm⁻²) alatt van, vagyis szignifikáns Ag-megkötődés nem mérhető.

A ciklikus voltammetriás és radioaktív izotópos nyomjelzéses eredményeket összevetve megállapítható, hogy az oxidmentes aranyelektrodon az Ag⁺-ionok előleválása, illetve az Ag-adatomok visszaoldódása kvázi-reverzibilis folyamatok. A két folyamat között – az elektródpotenciál vonatkozásában – jelentkező eltérő reverzibilitás, azaz előleválásra, illetve oldódásra jellemző Γ -E görbék közti hiszterézis eltérő mértéke a 12. b-c. ábrán arra utal, hogy az eltérő polarizációs technikák („folyamatos” és „megszakításos”) alkalmazása következtében alapvetően eltérő struktúrájú (és aktivitású), aranyfelületen játszódik le az Ag-adszorpció. Meg kell jegyeznünk, hogy az eltérő irányú polarizálással felvett Γ -E görbék közti hiszterézist befolyásolhatja a „folyamatos” vizsgálati metodika esetén leválasztott nagyobb ezüst mennyiség (12. c. ábra, UPD II. tartomány), amelynek visszaoldódása valószínűleg csak számottevő túlfeszültséggel megy végbe ([62] és az ott feltüntetett hivatkozások). Továbbá, a „megszakítás” polarizációs eljárás során az aranyelektrod ciklikus oxidációja, illetve redukciója felté-

telezhetően befolyásolja a levált Ag-tartalmú specieszek kémiai állapotát (pl. leválás fémzüst vagy Ag-oxidok (Ag_2O , AgO) formájában történik).

A $^{110\text{m}}\text{Ag}$ radionuklid felhasználható annak igazolására, hogy azonos izotóp különféle sugárzásának mérése (amennyiben a sugárzás energiája kielégíti I.1.1. fejezetben ismertetett feltételeket) azonos eredményeket szolgáltat. Ezt támasztják alá a 13. ábrán látható görbék, amelyek az $^{110\text{m}}\text{Ag}$ izotóp feldúsulását mutatják atomerőművi oldatmintákból (pontos összetételük [34.a.] -ban megtalálható) a 08X18H10T típusú ausztenites korrózióálló acél felületén az $^{110\text{m}}\text{Ag}$ β -sugárzásának mérése (1. görbe), illetve a karakterisztikus röntgen sugárzás (K_α) mérése (2-3. görbék) alapján. A 12. és 13. ábrán feltüntetett adatok mérés- és alkalmazástechnikai szempontból is igazolják az in-situ radioizotópos nyomjelzéses módszerek hasznosíthatóságát az atomerőművi kontaminációs-dekontaminációs kutatásokban.



13. ábra Az $^{110\text{m}}\text{Ag}$ megkötődés időfüggése a 08X18H10T ausztenites korrózióálló acélon atomerőművi oldatmintából. A felületi többletkoncentráció értékek a $^{110\text{m}}\text{Ag}$ β -sugárzásának (1.görbe), illetve K_α -sugárzásának mérése alapján (2-3. görbék) kerültek meghatározásra. (Jelölések: (a) nyitott-köri potenciál; (b) negatív irányú (c) pozitív irányú potenciál változtatás.)

1. táblázat
A vizsgált duplex korrózióálló acélok kémiai összetétele (%)

Duplex acél		Cr	Ni	Mo	Ru	Mn	Si	S	P	O	N	C
Szám	Típus											
377	Fe-22%Cr9%Ni 3%Mo0%Ru	22.0	9.07	2.81	-	< 0.1	0.07	0.01	< 0.01	0.021	0.006	0.03
380	Fe-22%Cr9%Ni 3%Mo0.3%Ru	22.4	9.24	2.92	0.28	< 0.1	0.03	0.01	< 0.01	0.037	0.005	0.02

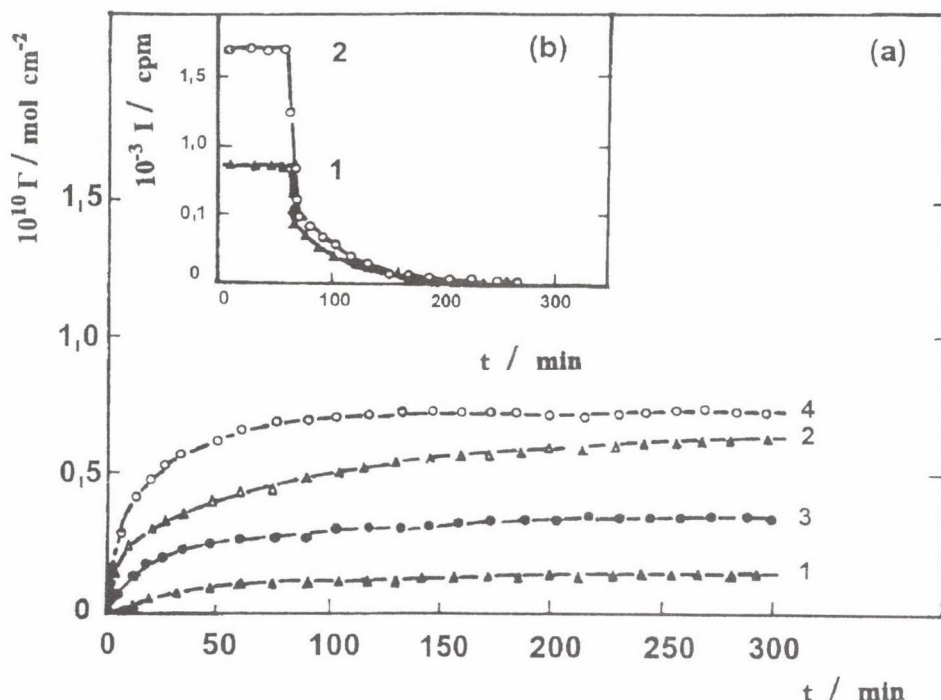
Fe maradék mindkét típusban

III.3. Korrózióálló acélok felületi tulajdonságainak összehasonlító vizsgálata HCl és H₂SO₄ vizes oldatában [42, 49]

A dolgozat e fejezetében a Cl⁻ és HSO₄⁻/SO₄²⁻-ionok különböző összetételű (ötvözőként Ru-ot tartalmazó, illetve Ru-mentes) duplex korrózióálló acélok felületén lejátszódó megkötődésének eredményeit mutatjuk be. Vizsgálataink az ún. "fólia" módszer fémkorróziós kutatásokra kialakított változatával és voltammetriás eljárással történtek. A vizsgált duplex korrózióálló acélok kémiai összetételét az 1. táblázat tartalmazza. (Korábbi közleményeinkben [42, 49] a szorpciós és elektrokémiai eredményeket összehasonlítottuk – a fémoldódás kinetikájának tanulmányozásához felhasznált – ICP-OES (ICP optikai emissziós spektrometria) mérések, valamint felületanalitikai technikák (Auger-elektronspektroszkópia (AES), röntgen-fotoelektronspektroszkópia (XPS)) mérési adataival azzal a szándékkal, hogy információt kapjunk az egyes ötvözőelemek mennyiségéről és kémiai állapotáról a passzív rétegekben, s magyarázatot találjunk a Cl⁻ és HSO₄⁻/SO₄²⁻-ionok eltérő szorpciókészségére a rétegek szerkezetére és összetételére vonatkozó adatok tükrében.)

III.3.1. A Cl⁻ és a HSO₄⁻/SO₄²⁻-szorpció idő- és koncentrációfüggése

A 14.a. ábra a Cl⁻-feldúsulás időfüggését mutatja ruténium mentes (1. és 2. görbe), illetve ruténiummal ötvözött (3. és 4. görbe) duplex acélok felületén. Az ábrából egyértelműen megállapítható, hogy a telítési felületi többletkoncentráció értékek kialakulásához – az acélminta minőségétől függetlenül – kb. 150 perc szükséges. Ez az időtartam lényegesen rövidebb az AISI 316L+0,5%Ru ausztenites korrózióálló acél esetén tapasztaltaknál [42, 49.a-b.], s arra utal, hogy a duplex acélok felületén rövid idő alatt olyan stabilis passzív réteg alakul ki, amely gátolja a Cl⁻-ionok megkötődését. A feltételezést, hogy a védő-oxidrétegek korróziós szempontból kedvező tulajdonságúak

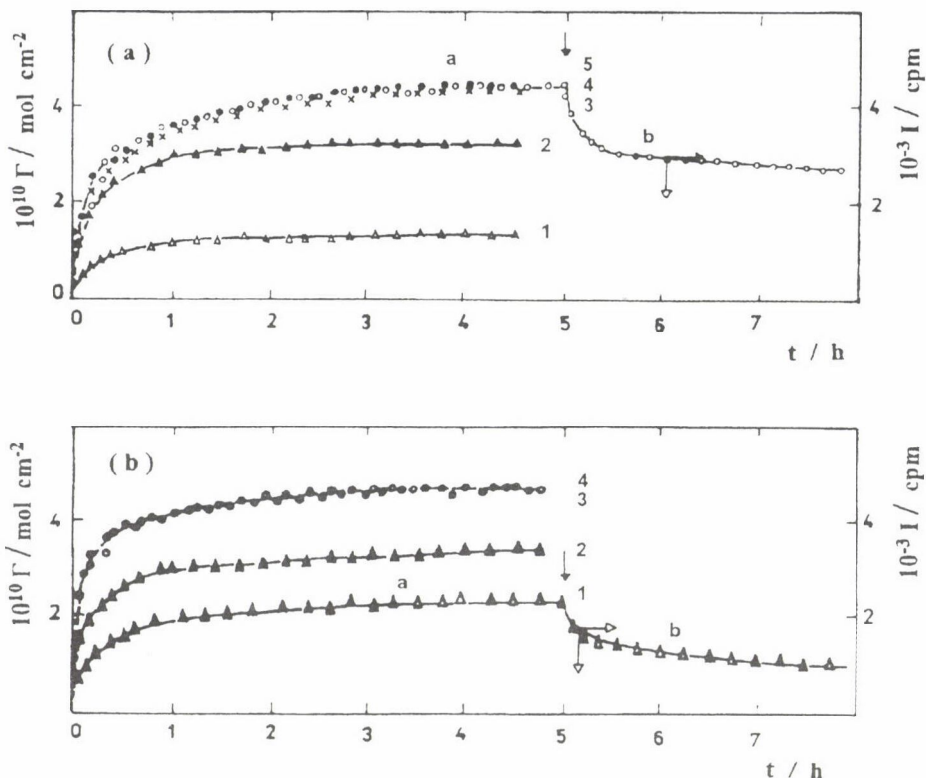


14.a. ábra: A Cl^- -szorpció időbeni lefutása a nyugalmi potenciálon $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ alapelektrolitban eltérő vizsgálati körülményeknél:

- 377. számú duplex acélon (1) 2×10^{-5} ; (2) $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ jelzett HCl koncentrációjánál;
- 380. számú duplex acélon (3) 2×10^{-5} ; (4) $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ jelzett HCl koncentrációjánál.

14.b. ábra: A 377. (1. görbe) és 380. számú (2. görbe) duplex acélfelületeken szorbeált, jelzett Cl^- -ionok mobilitásának vizsgálata $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban nem jelzett HCl nagy feleslegének ($c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) oldatfázishoz adagolását követően.

alátámasztja az a tény, hogy a Cl^- -ionok felületi többletkoncentrációja a vizsgált koncentrációtartományban ($2 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$) rendkívül csekély ($\Gamma \leq 8 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$). Tekintettel arra, hogy monoréteg Cl^- -borítottságnál a Γ értéke kb. $3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ [63], a szorbeálódott Cl^- -ionok mennyisége mindkét duplex acél felületén kevesebb, mint a monoréteg 3%-a. A 14.a. ábrán az 1. és 2., valamint a 3. és 4. görbéket összehasonlítva kitűnik, hogy a ruténiummal ötvöztetett duplex acél szorpciós viselkedése Cl^- -ionok jelenlétében nem tér el lényegesen a ruténium mentesétől. A 14.b. ábra adatai alapján a megkötődött Cl^- -ionok erős, irreverzibilis beépülése a passzív védőrétegbe kizárható. Radioaktívan nem jelzett HCl nagy feleslegét ($c = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) az oldatfázisba juttatva ugyanis, a felületen szorbeálódott, jelzett ionok kb. 80 perc alatt teljesen kiszoríthatók.



15. ábra: A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -szorpció időbeni lefutása a nyugalmi potenciálon 0,1 mol dm^{-3} HClO_4 -ban eltérő vizsgálati körülményeknél:

(a) 377. számú duplex acélon (1) 5×10^{-6} ; (2) 1×10^{-5} ; (3.a.) 2×10^{-5} ; (4) 1×10^{-4} ; (5) 1×10^{-3} mol dm^{-3} jelzett H_2SO_4 ; (3.b.) 1×10^{-2} mol dm^{-3} nem jelzett H_2SO_4 adagolása az oldatfázishoz. (A nyitott-köri potenciál -50 mV \rightarrow 700 mV potenciáltartományban változott.)

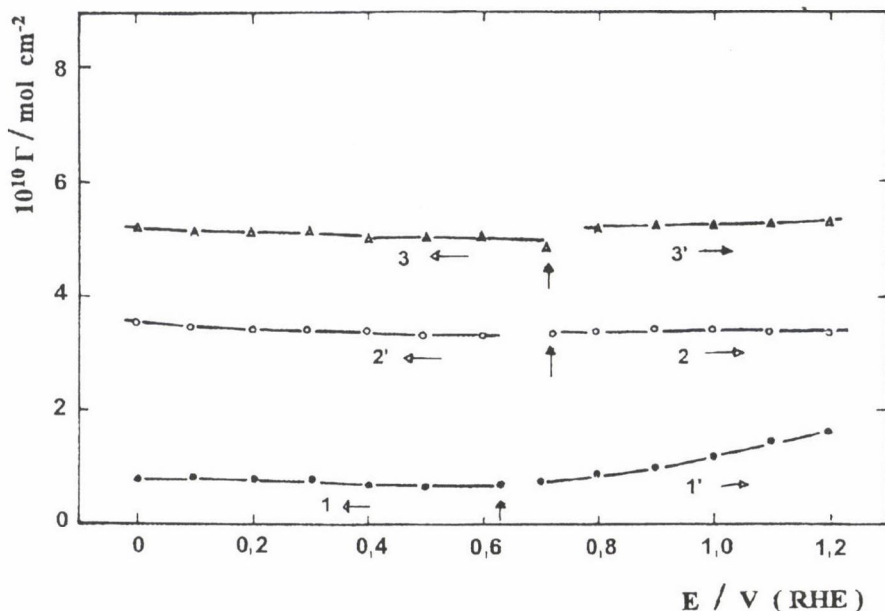
(b) 380. számú duplex acélon (1.a.) 5×10^{-6} ; (2) 2×10^{-5} ; (3) 1×10^{-4} ; (4) 5×10^{-4} mol dm^{-3} jelzett H_2SO_4 ; (1.b.) 1×10^{-2} mol dm^{-3} nem jelzett H_2SO_4 adagolása az oldatfázishoz. (A nyitott-köri potenciál -80 mV \rightarrow 720 mV potenciáltartományban változott.)

A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok szorpciójának időfüggése az 5×10^{-6} - 1×10^{-3} mol dm^{-3} H_2SO_4 -koncentrációtartományban a 15. ábrán látható. A 15.a. és b. ábrák világosan mutatják, hogy a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok felületi többletkoncentrációja mindkét duplex acél felületén lényegesen meghaladja a Cl^- -ionokét. Figyelemre méltó az a tény, hogy a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -feldúsulás a duplex acélmintákon alacsonyabb az ausztenites acélfelületeken tapasztaltnál, és $c \geq 1 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} jelzett H_2SO_4 -koncentrációnál telítési értéket ér el ($\Gamma = 4,5 \times 10^{-10}$ mol cm^{-2}). Elfogadva azon elméleti megfontolásokat, hogy monorétegnyi $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -borítottság esetén a felületi többletkoncentráció nem ha-

ladhatja meg a $\Gamma = 1,15 \times 10^{-9}$ mol cm⁻² értéket [64], belátható, hogy a kérdéses anionok szorbeálódott mennyisége nem éri el a monoréteg 50%-át. Mindez természetesen nem jelenti azt, hogy a HSO₄⁻/SO₄²⁻-ionok csak a passzív film felületén kötődnek meg. Ahogy ezt a szorbeált, jelzett ionok mobilitásvizsgálati eredményeinek értékelésénél látni fogjuk, a réteg szerkezetébe történő beépülés jelen esetben sem zárható ki.

A HSO₄⁻/SO₄²⁻-szorpcióra jellemző egyensúlyi állapot a vizsgált duplex acélfelületeken kialakul, azonban a telítési Γ értékek beállása viszonylag hosszú időt (kb. 150 perc) vesz igénybe. A görbéket összehasonlítva az ausztenites acélfelületeken mért időfüggés adatokkal [42,48,49.a-b.] megállapítható, hogy a szorpciós folyamat időbeli lefutása lényegesen eltér a 08X18H10T és az AISI 316L+0,5%Ru típusú ausztenites acélok esetén tapasztaltaktól. Érdekes hasonlóságot mutatnak ugyanakkor a jelzett szorbeált HSO₄⁻/SO₄²⁻-ionok mozgékonyságának vizsgálata során mért eredmények. A szorbeált specieszek kiszorítását tanulmányozhatjuk, ha a központi cellatérbe - a szorpciós egyensúly kialakulását követően - nagy feleslegben inaktív H₂SO₄-at adagolunk (15.a. ábra 3.b. görbe, 15.b. ábra 1.b. görbe). Eszerint mindkét duplex acélfelületen a szorbeált ionok mobilisak, azonban nagy részük erősen kötődik a felülethez.

A lassú szorpciós folyamat, a szorbeálódott specieszek kis mozgékonyága, a viszonylag alacsony telítési felületi többletkoncentráció értékek arra engednek következtetni, hogy a HSO₄⁻/SO₄²⁻-ionok feldúsulása a duplex acélfelületeken kialakult passzív réteg egyes aktív centrumaival való egyensúlyi folyamat eredménye. Mivel a duplex acélminták felületének szerkezete - a spontán passziválódás során - folyamatosan átalakul, belátható, hogy a szelektív kölcsönhatás: a hajlamos aktív centrumok száma és "hozzáférhetősége" alapvetően függ a védő-oxidréteg pillanatnyi állapotától. Az a tény, hogy a ruténiummal ötvözött és a ruténium mentes duplex acélfelületeken a HSO₄⁻/SO₄²⁻-ionok (valamint a Cl⁻-ionok) szorpciójának kinetikájában eltérés lényegében nem mutatható ki, a *két duplex acélminta felületi tulajdonságainak hasonlóságát tükrözi*. A felületi tulajdonságok nagyfokú hasonlósága - feltehetően - a duplex acélok viszonylag magas Mo-tartalmával hozható összefüggésbe. Nevezetesen mindkét duplex acél azonos molibdén ötvözőtartalma - ruténiumhoz hasonlóan - aktívan elősegíti a felületek spontán passziválódását, azaz csökkenti az alapfém oldódásának sebességét, valamint befolyásolja a korróziós potenciál elegendően nagy eltolódását pozitív irányban. A telítési Γ értékek viszonylag gyors kialakulása, valamint a felületek alacsonyabb borítottsága a vizsgált agresszív anionokkal amellet tanúskodik, hogy - a duplex acélok spontán passziválódása során - rövid idő alatt megfelelő védőképességű passzív film képződik a felületeken.



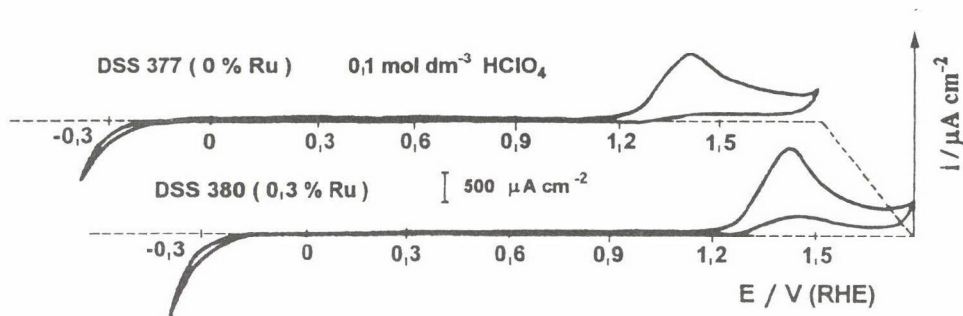
16. ábra: A Cl^- és a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok megkötődésének potenciálfüggése:
 (1-1') 380. számú duplex acélon $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ jelzett HCl oldatban;
 (2-2') 380. számú duplex acélon $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ jelzett H_2SO_4 oldatban;
 (3-3') 377. számú duplex acélon $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ jelzett H_2SO_4 oldatban.

III.3.2. A Cl^- és $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok szorpciójának potenciálfüggése

A Cl^- -ionok megkötődésének (1-1' görbe) és $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok szorpciójának (2-2' és 3-3' görbék) potenciálfüggését a duplex korrózióálló acélminták felületén a 16. ábra mutatja.

A potenciálfüggést mindkét anion esetén – a spontán passziválódást követően – a nyugalmi potenciálról kiindulva vizsgáltuk. A nyugalmi potenciál értéke a kísérleti körülmények függvényében 0,630 V és 0,725 V között változott.

A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -ionok szorpciójának potenciálfüggését tanulmányozva (16. ábra 2-2' és 3-3' görbék) – az acélok típusától és polarizálás irányától függetlenül – elmondhatjuk, hogy a 0-1,20 V potenciálintervallumban a Γ -értékek szignifikáns változása nem tapasztalható. Az említett potenciáltartományban a potenciál ismételt anódos és katódos változtatása sem befolyásolja a felületi többletkoncentráció nagyságát, azaz a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ -szorpció független a potenciáltól. A Cl^- -feldúsulás Γ -E összefüggését a Ru-mal ötvöztött duplex acélon (16. ábra 1-1' görbe) tekintve hasonló következtetésre



17. ábra: A duplex acélok ciklikus voltammetriás görbéi 0,1 mol dm⁻³ HClO₄-ban.

A polarizáció sebessége: 20 mVs⁻¹.

juthatunk, azzal a kiegészítéssel, hogy 0,90 V-nál pozitívabb potenciálértékeknél a felületi többletkoncentráció csekély mértékben növekszik. A folyamat megfordítható, azaz az acélmintát ismételten a negatívabb potenciálértékek irányába polarizálva visszakapjuk a korábban mért Γ értékeket. A Cl⁻-szorpció ruténium mentes duplex acélon megfigyelt potenciálfüggése jól egyezik az 1-1¹ görbe adataival.

Az a tény, hogy a kérdéses anionok szorpciója mindkét duplex acélfelületen a 0-1,20 V intervallumban lényegében független a potenciál változásától, a duplex acélok említett potenciálintervallumban tapasztalt passzív állapotával van összefüggésben. Ezen megállapítást alátámasztják a kompakt acélmintákon 0,1 mol dm⁻³ HClO₄-ban – a felületek spontán passziválódását követően – felvett ciklikus voltammetriás görbék (17. ábra). A 17. ábrán feltüntetett voltammogramokon a -0,20 V - 1,20 V potenciáltartományban mérhető csekély áramsűrűség értékeket a HCl és H₂SO₄ jelenléte az oldatfázisban ($c \leq 10^{-3}$ mol dm⁻³) számottevően nem befolyásolja.

Köszönetnyilvánítás

A munka az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA F4002 és F 015695) és a Művelődési és Köznevelési Minisztérium (AMFK 550/92 és MKM 723/95) támogatásával készült.

Irodalomjegyzék

1. a. **V.E. Kazarinov, V. N. Andreev:** Tracer methods in electrochemical studies. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. (szerk. E. Yeager, J. O' M. Bockris, B. Conway, S. Sarangapani). Plenum Press, New York, 1984. 9. kötet. 393. o.
- b. **V.E. Kazarinov, V.N. Andreev:** Izotopnije metodi v elektrohimičeszkijh issledovanyijah. Dvojnoj Szloj; Elektrodna Kinetika (szerk. V.E. Kazarinov), Nauka, Moszkva, 1981.324.o.

2. **A. Wleckowski**: In situ surface electrochemistry: Radiative labeling. *Modern Aspects of Electrochemistry* (szerk. R.E. White, J. O' M. Bockris, B. Conway) Plenum Press, New York, 1990. 21. kötet. 65. o.
3. **E. K. Krauskopf, A. Wleckowski**: Radiochemical methods to measure adsorption at smooth polycrystalline and single crystal surfaces. *Frontiers of Electrochemistry* (szerk. L. J. Lipkowski, R. P. Ross). VCH Publishers, New York, 1992. 1. kötet. 65. o.
4. **P. Zelenay, A. Wleckowski**: Radioactive labeling: Towards characterization of well-defined electrodes. *Electrochemical Interfaces: Modern Techniques for In Situ Surface Characterization*. (szerk. H.D. Abruna) VCH Publishers, New York, 1991. 479. o.
5. **G. Horányi**: *Electrochim. Acta*, **25**, 43 (1980).
6. **G. Horányi**: *B. Electrochem.*, **5**, 235 (1989).
7. **G. Reinhard**: *Isotopenpraxis*, **18**, 41 (1982); **18**, 157 (1982).
8. **M.E. Gamboa-Aldeco, K. Franaszczuk, A. Wleckowski**: Radiotracer study of electrode surfaces. *The Handbook of Surface Imaging and Visualization* (szerk. A.T. Hubbard). CRC Press, New York, 1995. 635. o.
9. **G. Horányi**: *Rev. in Anal. Chem.*, **14** (1), 1 (1995).
10. **V.V. Geraszimov, A.J. Kaszperonovics, O.J. Martinova**: *Atomerőművek vízüzeme*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1981.
11. **G.C.W. Comley**: *Prog. Nucl. Energy*, **16**, 41 (1985).
12. **J. Bosholm, H. Glasel, O. Junge, G. Reinhard**: *Kernenergie*, **21**, 84 (1978).
13. a. **J. O'M. Bockris, S.U.M. Khan**: *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1993. 1. fejezet.
b. **M.A. Habib, J.O'M. Bockris**: *Specific Adsorption of ions. Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (szerk. J.O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager) Plenum Press, New York-London, 1980. 1. kötet. 135.o.
14. **F. Jollot**: *J. Chim. Phys. Phys-Chim Biol.*, **27**, 119 (1930).
15. a. **R.A. Powers, N. Hackerman**: *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 314 (1953).
b. **N. Hackerman, S. Stephens**: *J. Phys. Chem.*, **58**, 904 (1954).
16. a. **K. Schwabe**: *Chem. Techn.*, **10**, 469 (1958).
b. **K. Schwabe, Ch. Welssmantel**: *Z. Phys. Chem.*, **215**, 48 (1960).
c. **K. Schwabe, W. Schwenke**: *Electrochim. Acta*, **9**, 1003 (1964).
17. **E.A. Bolmgren, J.O'M. Bockris**: *Nature*, **186**, 305 (1960).
18. **N.A. Balashova, V.E. Kazarinov**: Use of the radioactive-tracer method for the investigation of the electric double-layer structure. *Electroanalytical Chemistry*. (Szerk. A. Bard), Marcel-Dekker, New York, 1969. 3.kötet. 135.o.
19. a. **V.E. Kazarinov**: *Electrochimija*, **2**, 1170 (1966).
b. **V.E. Kazarinov, G.J. Tysyachnaya, V.N. Andreev**: *J. Electroanal. Chem.*, **65**, 391 (1975).
20. a. **G. Horányi, J. Solt, F. Nagy**: *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 87 (1971).
b. **J. Solt, G. Horányi, F. Nagy**: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **63**, 385 (1970).
21. a. **J. Sobkowski, A. Wleckowski**: *J. Electroanal. Chem.*, **34**, 185 (1972).
b. **A. Wleckowski**: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 252 (1975).
22. a. **Tóth G.**: *Magy. Kém. Folyóirat*, **70**, 361 (1964).
b. **Miller J., Tóth G.**: *Magy. Kém. Folyóirat*, **78**, 265 (1972).
c. **Tóth G., Miller J.**: *Magy Kém. Folyóirat*, **78**, 282 (1972); **78**, 523 (1972).
d. **J. Miller, G. Tóth**: *Isotopenpraxis*, **3**, 19 (1967).
23. a. **J. Kónya, A. Bába**: *J. Electroanal. Chem.*, **109**, 125 (1980).
b. **L. Várallyai, J. Kónya, F.H. Kármán, E. Kálmán, J. Telegtl**: *Electrochim. Acta*, **36**, 981 (1991).
c. **F.H. Kármán, E. Kálmán, L. Várallyai, J. Kónya**: *Z. Naturforsch.*, **46.a**, 183 (1991).
d. **L. Várallyai, J. Kónya, E. Kálmán, F.H. Kármán**: *ACH-Models in Chemistry*, **132**, 551 (1995).

24. a. **Maleczki E., Drozda T.**: Izotóptechnika, 23, 33 (1980).
 b. **T. Drozda, E. Maleczki**: J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 95, 339 (1985).
 c. **T. Drozda, E. Maleczki**: J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 152, 321 (1991).
25. **G. Anlansson**: J. Phys. Chem., 55, 1286 (1951).
26. **Horányi Gy.**: Elektrokatalízis. A kémia újabb eredményei (szerk. Csákvári B.) 71. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1990.
27. **J.A. Kafalas, H.C. Gatos**: Rev. Sci. Instr., 29, 47 (1958).
28. **K. Schwabe, W. Schwenke**: Electrochim. Acta, 9, 1003 (1964).
29. **A.F. Titkin**: Elektrohimiya, 8, 1049 (1972).
30. a. **Horányi Gy.**: Kémiai Közlemények, 69, 247 (1989).
 b. **Inzelt Gy., Horányi Gy.**: Kémiai Közlemények, 70, 157 (1989).
 c. **Varga K., Horányi Gy.**: Kémiai Közlemények, 70, 309 (1989).
31. **Kolles A., Horányi Gy.**: Kémiai Közlemények, 79, 59 (1994).
32. **Ming Li, J.B. Schlenoff**: Anal. Chem., 66, 824 (1994).
33. **J.M. Herbellin, N. Barbouth, P. Marcus**: J. Electrochem. Soc., 137, 3410 (1990).
34. a. **K. Varga, E. Maleczki, E. Házli, G. Horányi**: Electrochim. Acta, 35, 817 (1990).
 b. **A. Kolles, E. Maleczki, K. Varga, G. Horányi**: J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 158, 121 (1992).
 c. **Varga K., Maleczki E., Horányi G.**: Magy. Kém. Folyóirat, 94, 66 (1988).
35. a. **A. Kolles, K. Varga**: J. Colloid Interface. Sci., 168, 451 (1994).
 b. **A. Kolles, K. Varga**: Electrochim. Acta, 40, 1835 (1995).
 c. **A. Kolles, K. Varga, E. Maleczki, G. Horányi**: J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 170, 457 (1993).
36. a. **Varga K., Nagy M.**: Magy. Kém. Folyóirat, (közlésre beküldve).
 b. **K. Varga, M. Nagy, K. Pápal**: J. Electroanal. Chem., (közlésre beküldve).
37. a. **G. Horányi**: J. Electroanal. Chem., 354, 319 (1993).
 b. **G. Horányi**: J. Electroanal. Chem., 370, 67 (1994).
 c. **A. Kolles, G. Horányi**: J. Electroanal. Chem., 374, 101 (1994).
38. a. **A. Kolles, G. Horányi**: J. Electroanal. Chem., 376, 167 (1994).
 b. **A. Kolles, G. Horányi**: Electrochim. Acta, 40, 2465 (1995).
39. a. **A. Kolles, G. Horányi**: Electrochim. Acta, 41, 791 (1996).
 b. **A. Kolles, G. Horányi**: Appl. Radiat. Isot. 47, 551 (1996).
40. **E.K. Krauskopf, K. Chan, A. Wleckowski**: J. Phys. Chem., 91, 2327 (1987).
41. **M. Nagy, P. Baradlai, L. Tomcsányi, K. Varga**: ACH-Models in Chem., 132, 561 (1995).
42. **Varga K., Baradlai P., Barnard W. O., Potgieter J. H., Halmos P.**: Magy. Kém. Folyóirat, 102, 143 (1996).
43. **K. Varga, G. Hirschberg**: J. Electroanal. Chem., (közlésre előkészítve)
44. **Varga K.**: Kandidátusi értekezés. Veszprém, 1990.
45. a. **Nagy M., Varga K.**: Magy. Kém. Folyóirat, 100, 174 (1994).
 b. **K. Varga, M. Nagy, P. Baradlai**: J. Electroanal. Chem., (közlésre beküldve).
46. a. **K. Varga, P. Baradlai, A. Vértes**: Electrochim. Acta, (nyomtatás alatt).
 b. **K. Varga, P. Baradlai, D. Hanzel, W. Melsel, A. Vértes**: Electrochim. Acta, (nyomtatás alatt).
47. **L. Tomcsányi, K. Varga, I. Bartik, G. Horányi, E. Maleczki**: Electrochim. Acta, 34, 855 (1989).
48. **K. Varga, E. Maleczki, G. Horányi**: Electrochim. Acta, 33, 25 (1988); 33, 1167 (1988); 33, 1775 (1988); 31, 1667 (1986).
49. a. **P. Baradlai, J.H. Potgieter, W.O. Barnard, L. Tomcsányi, K. Varga**: Mater. Sci. Forum, 185-188, 759 (1995).
 b. **K. Varga, P. Baradlai, W.O. Barnard, G. Myburg, P. Halmos, J.H. Potgieter**: Electrochim. Acta, (nyomtatás alatt).

- c. J. Potgieter, W.O. Barnard, G. Myburg, K. Varga, P. Baradlal, L. Tomcsányi: *J. Appl. Electrochem.*, (nyomtatás alatt).
50. Kovács K., Varga K., Maleczki E., Horányi Gy.: *Magy. Kém. Folyóirat*, **95**, 5 (1990).
 51. A. Kollcs, K. Varga, E. Maleczki. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **175**, 339 (1993).
 52. a. A. Wleickowski, P. Zelenay, K. Varga: *J. Chim. Phys.*, **88**, 1247 (1991).
 b. K. Varga, P. Zelenay, G. Horányi, A Wleickowski: *J. Electroanal. Chem.*, **327**, 291 (1992).
 c. K. Varga, P. Zelenay, A Wleickowski: *J. Electroanal. Chem.*, **330**, 453 (1992).
 53. B. E. Conway: *Prog. in Surf. Sci.*, **49**, 331 (1995).
 54. G. Horányi, E. M. Rizmayer, P. Jóó: *J. Electroanal. Chem.*, **152**, 211 (1983).
 55. P. Zelenay, L. M. Rice-Jackson, A. Wleickowski: *J. Electroanal. Chem.*, **283**, 389 (1990).
 56. T. Wilke, X. Gao, C.G. Takoudis, M.J. Weaver: *J. Catal.*, **130**, 62 (1991).
 57. M. Szklarczyk, A. Czerwinski, J. Sobkowski: *J. Electroanal. Chem.*, **132**, 263 (1982).
 58. P. Mrozek, Y. Sung, M. Han, M. Gamboa-Aldeco, A. Wleickowski, C. Chen, A. A. Gewirth: *Electrochim. Acta*, **40**, 17 (1995).
 59. K. Varga, M. Nagy: *J. Electroanal. Chem.*, (közlésre előkészítve).
 60. D. M. Kolb in Gerischer, C. W. Tobias (szerk), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering.*, Wiley & Sons, New York, 1978. 11. kötet. 127. o.
 61. a. S. Swathirajan, S. Bruckenstein: *J. Electroanal. Chem.*, **146**, 137 (1983).
 b. S. Swathirajan, S. Bruckenstein: *Electrochim. Acta*, **28**, 865 (1983).
 c. S Swathirajan, S. Bruckenstein: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1202 (1982).
 d. S. Swathirajan, H. Mizota, S Bruckenstein: *J. Phys. Chem.*, **86**, 2480 (1982).
 e. T. M. Riedhammer, L. S. Melnicki, S. Bruckenstein: *Z. Phys. Chem.*, NF/**111**, 177 (1978).
 f. W. J. Lorenz, H.D. Hermann, N. Wüthrich, F. Hilbert: *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1167 (1974).
 62. C. H. Chen, S. M Vesecky, A. A. Gewirth: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 451. (1992).
 63. V. Jovancicevic, J.O'M. Bockris, I.L. Corbajal, P. Zelenay, T. Mizuno: *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2219. (1986).
 64. J.O'M. Bockris, M. Gamboa-Aldeco, M. Szklarczyk: *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 355. (1992).

SUGÁRKÉMIAI MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA A GYÓGYÁSZATBAN HASZNÁLHATÓ POLIMEREK ELŐÁLLÍTÁSÁBAN

SÁFRÁNY ÁGNES

MTA Izotópkutató Intézet Sugárkémiai Osztály

Bevezetés

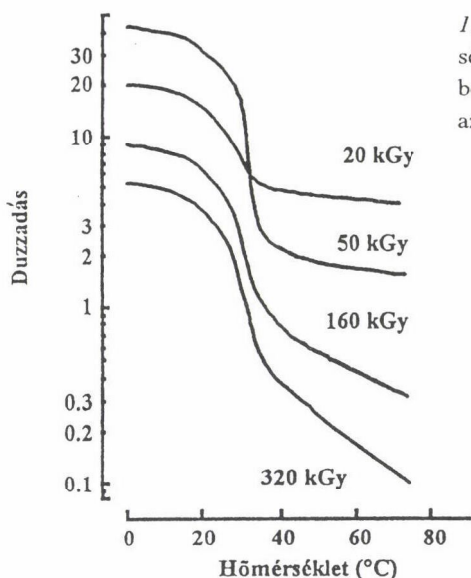
A sugárkémiai módszerek jól bevált alkalmazásai mellett, mint például az egyszer használható cikkek sterilizése vagy a térhálósítás, napjainkban új területek is nyílnak. Ezek közé tartozik a gyógyászatban használható, biokompatibilis polimerek szintézise, melyek beépíthetők a szervezetbe, hogy bizonyos szerveket helyettesítsenek, vagy a betegség forrásánál késleltetve, optimálisan adják le a gyógyszert.

Bennünket olyan térhálós polimerek (gélek) szintézise foglalkoztat, melyek külső behatásra (hőmérséklet, pH, oldott anyag koncentráció változása) térfogatváltozással válaszolnak. Ilyen géleknek széleskörű alkalmazási területük van a diagnosztikában, a gyógyászatban és a biotechnológiában is. Ezen kívül, bioaktív anyagok megfelelő hordozóhoz való rögzítésével is foglalkozunk, érzékenyebb diagnosztikai eszközök előállítása céljából.

Hidrogélek

Hidrogéleknek azon géleket nevezzük, melyeket vízben oldódó polimerek térhálósításával állítunk elő. Mi olyan polimerekkel foglalkozunk, melyek a hőmérséklettel inverz fázisátalakulást mutatnak. Ilyen pl. a poli(N-izopropilakrilamid), (PNIPAAm), melynek kritikus hőmérséklete 34 °C körül van így e hőmérséklet alatt vízben oldódik, felette pedig kicsapódik. A PNIPAAm gél is hasonlóan viselkedik: a kritikus hőmérséklet alatt duzzadt, felette pedig zsugorodott állapotban van.

Hidrogélek szintézise különböző módon történhet, de a sugárkémiai módszerek nagy előnye, hogy könnyen és pontosan szabályozhatók, minden hőmérsékleten és az anyag bármely halmazállapotában végezhetők, reakcióindító és katalizátor (e vegysze-



1. ábra. PNIPAAm hidrogél duzzadása a hőmérséklet függvényében. A gélek 20%-os vizes oldat besugárzásával készültek. Az alkalmazott dózisok az ábrán vannak feltüntetve

rek általában mérgezők, így maradványaik beszennyezhetik a végterméket) mellőzésével, és sokszor a termék az előállítással egyidejűleg sterilizálható.

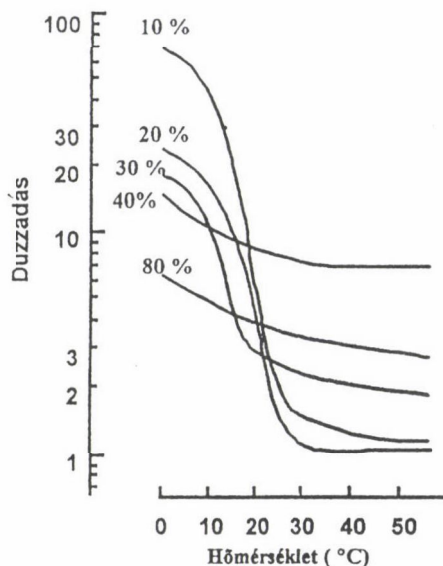
A PNIPAAm gélek vagy a monomer vizes oldata, vagy a tiszta monomer besugárzásával állítható elő, minden további adalék nélkül. Mivel a reakciómechanizmusok a vizes oldatban és a tiszta monomerben különbözők, így a kapott gélek az előállítástól függően, különböző tulajdonságokkal rendelkeznek. A gélek tulajdonságait ezen kívül a monomerkoncentráció, a besugárzás hőmérséklete és a dózis határozza meg. Az 1. ábrán a különböző dózisokkal kapott gélek duzzadása látható a hőmérséklet függvényében.

Egy másik példa ilyen hidrogélekre az akrilolil-L-prolin alkil észterek családja. Az akrilolil-L-prolin-metil észter kritikus pontja 14 °C körül van. A gélek duzzadását a már említett előállítási körülmények befolyásolják. A 2. ábrán a monomerkoncentráció hatása látható.

Mivel a gélek tulajdonságai a szintézis körülményeitől függenek, így az adott alkalmazást tekintetbe véve, a géleket úgy mond "méreetre tudjuk szabni". A fent említettek mellett, a monomereket számtalan más monomerrel is tudjuk kopolimerizálni, és így nemcsak a duzzadás kinetikája, hanem a kritikus hőmérséklet is változtatható.

A polimerizáció kezdeti lépéseit, a gyökök keletkezését és reakcióit, impulzus-radiolízissel tanulmányozzuk. A térhálósodás folyamatát, a polimer molekula növekedését pedig impulzus-NMR mérésekkel kísértük.

2. ábra. A-ProOMe gél duzzadása a hőmérséklet függvényében. A gélek a monomer különböző koncentrációjú vizes oldatainak 20 kGy besugárzásával készültek.



Mi a hidrogéleket főleg gyógyszeradagolás céljából tanulmányozzuk. Eddig a leginkább a tesztoszteron késleltetett adagolását figyeltük A-ProOMe kopolimer gélekből, állatkísérletek segítségével. A kísérleti patkányok bőre alá tett gélekből 54 héten át napi állandó, kb. 39 μg tesztoszteron távozott. A kísérletek még folyamatban vannak.

Polimer gyöngyök

Polimer gyöngyök kiváló hordozóknak bizonyultak sokféle bioaktív anyag számára, így az alkalmazási területük is széles.

Mi a polimer gyöngyöket sugárzással iniciált polimerizációval állítjuk elő dietilén-glikol dimetakrilátból, szerves oldószerekben. Az így keletkezett gyöngyök monodisz-perzek, nagyságukat az oldószer, a monomerkoncentráció és a dózis határozza meg.

Egyik alkalmazási lehetőségük a gyöngyöknek a diagnosztikumban van. Mi malária kimutatására fejlesztettünk ki ilyen gyöngyöket. A malária a trópusi betegségekhez tartozik, évente több millió ember kapja meg és a halálos áldozatok száma is egyre növekszik. Az újonnan megjelenő törzsek az eddigi gyógyszerekre nézve ellenállóképességgel rendelkeznek. A korai diagnózisnak nagy a jelentősége a gyógyulás elősegítésében.

Mivel az immunológusok kimutatták, hogy a malária antigén egy tetrapeptid (NANP), mi ezt a peptidet kopolimerizáltuk dietilén-glikol dimetakriláttal, közös oldó-

A gyöngyöket fluoreszcens immunodiagnosztikai módszert (IFA) alkalmazva teszteltük. A mikroszkóp alatt tisztán látszik a fluoreszcencia a gyöngyök felszínén ahol a tetrapeptid reakcióba lépett a maláriával fertőzött beteg vérében található antitestekkel. Egészséges vér alkalmazásakor semmilyen fluoreszcencia sem tapasztalható.

A polimer gyöngyöket további betegségek kimutatására is tervezzük fejleszteni.

Irodalom

1. **Safrany, A., Yoshida, M., Katakai, R.** Amino-Acid Containing Thermoresponsive Hydrogels. Synthesis Conditions - Gel Properties Relationship." Proceedings of the 5th World Biomaterials Congress, Toronto, Canada, May 28-June 2, 1996
2. **Safran, A., Yoshida, M.** "Hydrogels. [Poly(N-isopropylacrylamide)]" in *The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties, and Applications*. Ed. Salamone, J.C., CRC Press, Boca Raton, Florida, USA 1996
3. **Yoshida, M., Safran, A.** "Hydrogels. [Poly(acryloyl-L-proline alkyl esters)]" in *The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties, and Applications*. Ed. Salamone, J.C., CRC Press, Boca Raton, Florida, USA 1996
4. **Nagaoka, N., Safran, A., Yoshida, M., Omichi, H., Kubota, H., Katakai, R.** *Macromolecules* 26(26), 7386-7388 (1993)
5. **Safran, A., Kano, S., Yoshida, M., Omichi, H., Katakai, R., Suzuki, M.** A Novel Antigen Design for *Anti-Plasmodium falciparum* Antibody", *Japanese Journal of Parasitology*, 44(2), 170-173 (1995)
6. **Safran, A., Kano, S., Yoshida, M., Omichi, H., Katakai, R., Suzuki, M.**, *Radiat. Phys. Chem.*, 46(2), 203 (1995)
7. **Safran, A., Yoshida, M., Omichi, H., Katakai, R.** Pulsed NMR study of radiation polymerization and crosslinking of N-isopropylacrylamide" *Proceedings, 6th China-Japan Bilateral Meeting*, November 6- 11, 1994, Tokyo, Japan, JAERI-Conf 95-003, p. 434
8. **Yoshida, M., Safran, A., Omichi, H., Katakai, R.** "Intelligent biomedical gels based on pendant L-proline alkyl esters", *Proceedings, 6th China-Japan Bilateral Meeting*, November 6-11, 1994, Tokyo, Japan, JAERI-Conf 95-003, p. 377
9. **Safran, A., Nagaoka, N., Yoshida, M., Omichi, H., Kubota, H., Katakai, R.** "Radiation polymerization and crosslinking of N-isopropylacrylamide in solid state and in aqueous solution", *Radiat. Phys. Chem.*, 46(4-6), 987 (1995)
10. **Yoshida, M., Safran, A., Omichi, H., Katakai, R.** "Intelligent biopolymer gels based on pendant L-proline alkyl esters", *Radiat. Phys. Chem.*, 46(4-6), 1053 (1995)
11. **Takács E., Sáfrány Á., Wojnárovits L., Martellini F., Yoshida, M., Katakai, R., Emmi S., Carelza M.** Pulse Radiolysis of A-ProOMe in Dilute Aqueous Solution.", *J. Macromol. Sc.; Pure Appl. Chem.* (elfogadva)

POZITRONANNIHILÁCIÓS SPEKTROSKÓPIA

SÜVEGH KÁROLY

ELTE, Magkémiai Tanszék

A pozitron volt az elsőként megfigyelt antirészecske. Felfedezésére azonban több mint harminc évet kellett várni azután, hogy Becquerel először megfigyelte a radioaktiv bomlást. A pozitronannihilációs kutatások történetének érdekes momentumja, hogy a pozitron létezését 1928-ban elméleti megfontolások alapján jósolta meg Dirac [1]. Kimutatni Andersonnak sikerült 1932-ben a kozmikus sugárzásban [2], majd egy évvel később Blackett és Ochialini megfigyelte a g-fototnok párkeltését is.

Sokáig csak elméleti jelentőségük miatt foglalkoztak a pozitronokkal. Segítségükkel ugyanis több szempontból is ellenőrizni lehet a kvantum-elektrodinamika jóslatait. Ezek a kutatások még ma is folynak, egyre pontosabb eredményeket szolgáltatva [3], azonban az elmúlt húsz évben az elektronika fejlődése lehetővé tette, hogy "köznapi" kutatásokra – például spektroszkópiai célokra – is alkalmazzuk a pozitronokat. A hatvanas évek elejétől kezdve gyors egymásutánban több önálló módszer alakult ki a pozitronannihilációs spektroszkópián belül.

A különböző módszerek alkalmazási területei részben elkülönülnek egymástól. Így például a szögkorrelációs mérések fő alkalmazási területe a Fermi-felületek, Brilluinzónák meghatározása, mivel ez a mérés technika nagyon pontos eredményeket szolgáltat az anyag elektronjainak impulzuseloszlásáról. Az annihilációs energiavonal Doppler-kiszélesedésének mérése rendkívül elterjedt módszer a rácshibák vizsgálatában. Bár durvább információkat szolgáltat az elektronok energia(impulzus)-eloszlásáról, mint a szögkorrelációs mérés, ugyanakkor a mérés gyors, az eredmények nagyon jól reprodukálhatóak. Mintegy tíz éve már felületvizsgálatokra is széleskörűen alkalmaznak pozitronokat, amit a monoenergetikus pozitronnyalábok kifejlesztése tett lehetővé.

A kémiai kutatásokban legelterjedtebb pozitronannihilációs mérés technika az élet-tartam-spektroszkópia. Az ilyen típusú méréseknél azt használjuk ki, hogy a pozitronok annihilációjának valószínűsége erősen függ a pozitron által érzékelt elektronsűrű-

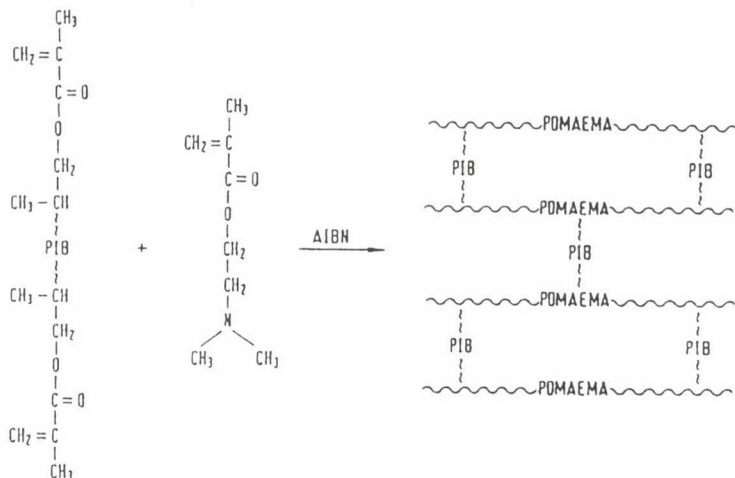
ségtől. Mivel a pozitron annihilációját csak viszonylag szűk környezetének elektronsűrűsége befolyásolja, a vizsgált anyag különböző elektronsűrűségű helyei különböző annihilációs valószínűségeket eredményeznek. A különböző annihilációs valószínűségek különböző élettartamokként jelennek meg a spektrumokban. Így módon a pozitronok élettartamának mérésével komplex anyagszerkezeti és kémiai információkhoz juthatunk. Itt érdemes megjegyezni, hogy a kémiai célú vizsgálatokban általában nem közvetlenül a pozitronok annihilációja szolgáltatja a hasznos információt, hanem a belőlük képződő pozitroniumatomé.

A pozitronium olyan könnyű "hidrogénatomnak" tekinthető, amelyben a protont egy pozitron helyettesíti. Létezését – a pozitronokhoz hasonlóan – először elméleti megfontolások alapján jósolta meg Mohorovicic [4], kísérletileg kimutatni azonban csak 1951-ben sikerült Deutsch-nak [5]. A hidrogénatom és a pozitronium (Ps) közötti leglényegesebb különbség ez utóbbi annihilációja. Az annihiláció következténye, hogy a pozitronium esetében egymástól jól megkülönböztethetők az atom spinállapotai. Bár a párhuzamos spinű tripllett (orto-Ps) és az ellentétes spinű szingulett állapot energiája hasonló, élettartamuk között azonban a spinmegmaradás követelménye miatt lényeges különbség van.

Vákuumban a para-Ps élettartama kb. 120 ps, míg az o-Ps élettartama 140 ns. A spektroszkópiai gyakorlatban mért élettartamok azonban jelentősen eltérnek ezektől az értékektől a Ps és az anyag elektronjainak kölcsönhatásai miatt. A legáltalánosabb kölcsönhatás az ún. pick-off annihiláció. Ennek valószínűsége a Ps körüli elektronsűrűségtől függ, és igazán az o-Ps esetében okoz drámai változásokat az élettartamspektrumban. Hatására az o-Ps közepes élettartama 1-5 nanosecundumra csökken, és az eredetileg várt három γ -foton helyett csak kettő keletkezik az annihiláció során. Az o-Ps atomok élettartamából általában az anyag elektronsűrűségére, míg a pozitronok és a belőlük képződött o-Ps atomok arányából a molekulák elektronszerkezetére vonhatunk le következtetéseket.

Az alábbiakban egy példán keresztül szeretném szemléltetni a pozitron-élettartam spektroszkópia lehetőségeit a kémiai szerkezetvizsgálatban. A példaként kiválasztott méréseket a jelenleg a mainz-i egyetemen dolgozó Iván Béla közreműködésével végeztük az ELTE Magkémiai Tanszékén. Tanszékünkön Domján Attila, Vankó György és Vértés Attila vettek részt a munkában.

A mérési sorozat kiválasztásában több szempont játszott szerepet. Maga a vizsgált anyag is különleges: egy térhálós szerkezetű ún. amfil (poláros- és apoláros oldószerben egyaránt duzzadó) kopolimer, amit emberi testszövet pótlására alkalmaznak a gyógyászatban [6]. A kopolimer rendkívül összetett felépítésű amorf anyag (1. ábra), szer-

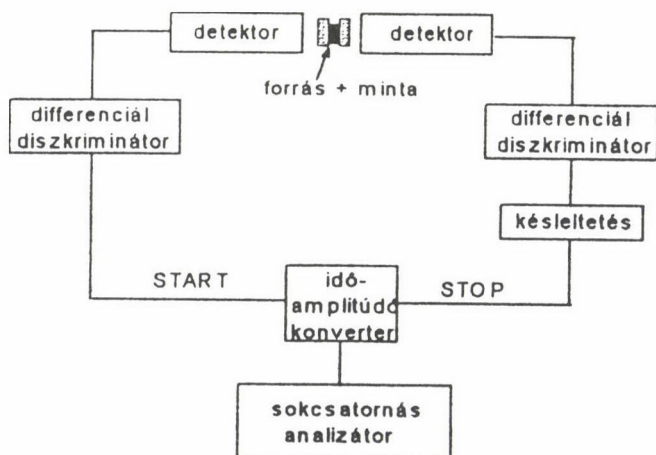


PIB=poli-izobutilén, DMAEMA=2(dimetilamino)-etil-metakrilát

1. ábra. A 2-(dimetilamino)-etil-metakrilát és a poli-izo-butadién "monomerekből" kialakított térháló szerkezete

kezetének vizsgálatára nagyon kevés lehetőséget nyújtanak a konvencionális szerkezetvizsgáló módszerek (röntgendiffrakció, IR). Ezzel szemben pozitronannihilációs spektroszkópia részletes információkat szolgáltat a térháló szerkezetéről és duzzadási kinetikájáról.

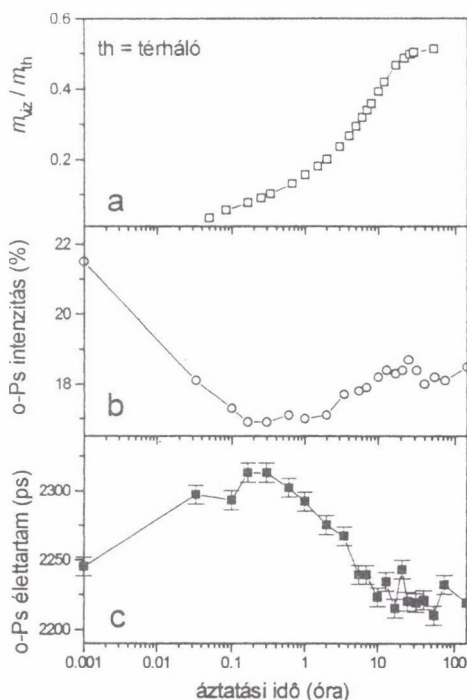
Az méréseknél alkalmazott berendezés (gyors-gyors koincidenziakör) vázlata viszonylag egyszerű (2. ábra).



2. ábra. Az élettartam-spektrométer vázlata

Egy megfelelően megválasztott pozitronforrásból (^{22}Na) pozitronok lépnek ki, amelyek azután bejutnak a mintába. A forrás a pozitronokkal egyidőben egy γ -fotont is kibocsát, amelyet egy "óra" elindítására használhatunk. Élettartamukvégén a pozitronok újabb – az előzőtől jól megkülönböztethető – γ -fotonokat sugároznak szét. Ezek az ún. annihilációs fotonok állítják meg az órát helyettesítő időamplitúdó konvertert. Az egyedi annihilációs eseményeket összegyűjtve kapjuk meg az élettartam-spektrumot. A spektrum nagyon hasonló egy összetett radioaktív bomlásgörbéhez, azonban a vizsgált időtartam nagyon rövid: néhány száz picosecundumtól néhány száz nanosecundumig tart.

Az amfifil térháló végzett méréseinket a térháló vízben történő duzzadásának vizsgálatával kezdtük. A hagyományos, tömegmérési módszer a szokásos duzzadási görbét eredményezte (3a. ábra): a víz hatására bekövetkező tömegnövekedés kezdetben gyors volt, később lelassult, végül kb. a térháló tömegének megfelelő víz felvétele után a térháló stabilizálódott. (Itt meg kell jegyeznem, hogy a 3a. ábrán látható S-alakú görbét kizárólag a logaritmikus időskála eredményezi. Mégis emellett döntöttem, mivel így a teljes folyamat jól látható ugyanazon az ábrán.)



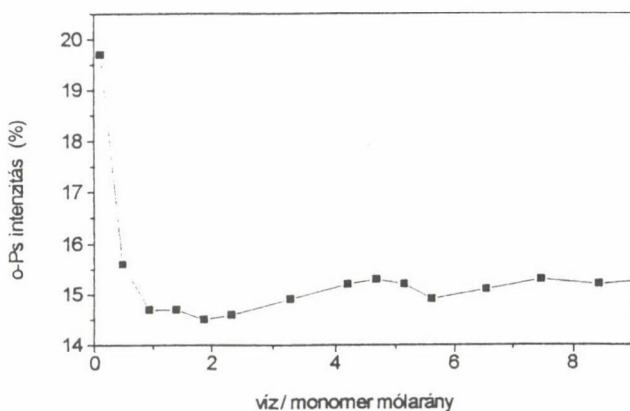
3. ábra. Az amfifil térháló duzzadási kinetikájának vizsgálata a klasszikus- és a pozitron-annihilációs módszerrel. Ahol a szórások nincsenek külön megadva, ott a standard deviáció kb. a pontok méretével jellemezhető.

Ugyanennek a mintának a duzzadási kinetikáját megvizsgáltuk pozitron-élettartam spektroszkópiával is. A mért spektrumokban három élettartam-komponenst lehetett megkülönböztetni. Ezek közül a két rövidebb (a p-Ps és a szabad pozitronok annihilationációját jellemző paraméterek) nem mutattak értékelhető változást. Ezzel szemben az o-Ps képződés intenzitása és a pozitroniumatomok élettartama is jól láthatóan függ amint a víztartalmától (3b. és 3c. ábrák). A változásokat két szakaszra oszthatjuk: az első szakasz a nullától tíz percre tartó áztatási időket foglalja magában, míg a második szakasz a tíz perctől a "végtelenig" tart.

A második szakasz értelmezése a könnyebb. Ezen a szakaszon az annihilation paraméterek a tiszta vízre jellemző értékek felé mozdulnak el (1800 ps, 20-22%). A pozitronannihilation paraméterek tehát jól azonosíthatóan reagálnak a minta duzzadására, vagyis arra, hogy a polimer-láncok közötti szabad térfogatokat kitölti a víz.

Lényegesen összetettebb szerkezeti változásokra utalnak az o-Ps élettartam paraméterei a duzzadás első szakaszán, tíz percnél rövidebb áztatási idők esetén. Az élettartam növekedése a szabad térfogatok méretének jelentős növekedését mutatja. Ez megerősíti azt a korábbi feltételezést, hogy víz hatására a polimerláncok viszonylag gyorsan átrendeződnek, és a hidrofíli oldalláncok fordulnak a víz felé.

Meglepő viszont a Ps-képződés intenzitásának csökkenése a duzzadás kezdetén (3b. ábra). Erre nem ad magyarázatot a víz jelenléte, hiszen a 3a. ábra tanúsága szerint ezen a szakaszon csak nagyon kevés víz van jelen a mintában, ráadásul a vízfelvétel előrehaladtával az intenzitás még nő is egy kicsit. Ezen "furcsaság" megértéséhez további méréseket kellett végeznünk, most már nem a térhálón, hanem a hidrofíli monomeren. Ezek a mérések bebizonyították, hogy valóban a dimetilamino-metakrilát (DMA) monomer és a víz közötti kölcsönhatás magyarázza az o-Ps intenzitásának csökkenését (4. ábra).



4. ábra. Az o-Ps képződésének relatív intenzitása dimetilamino-metakrilát/víz elegyben.

A tiszta, száraz monomerben az o-Ps képződésének valószínűsége kevés víz hatására ugyanúgy csökkent, mint a polimer esetében. A csökkenés addig tartott, míg a víz/monomer mólarány el nem érte az egyet. Itt a csökkenés megállt, és az annihilációs paraméterek csaknem változatlanok maradtak még tízszeres vízfelesleg esetén is. Mivel a térhálóban a mérések alapján szintén 1:1 mólarányál áll meg az intenzitás csökkenése (kb. tíz perces duzzasztás után), vizsgálataink alapján leszögezhetjük, hogy ennek a mólaránynak kitüntetett szerepe van egyrészt a pozitronannihilációs spektrumok kialakításában, másrészt pedig a polimer duzzadását meghatározó tényezők között.

Mivel a DMA és a víz között könnyen alakulnak ki hidrogénhid-kötések, viszonylag könnyű az 1:1 mólarány kitüntetett szerepének értelmezése: egy DMA- és egy víz molekula H-hidas komplexet alkot. Ennek a komplexnek a létrejötte erősen megváltoztatja a DMA elektronszerkezetét, sokkal erőteljesebben, mint a további vízmolekulák kapcsolódása. Méréseink alapján nyilvánvaló az is, hogy először minden DMA molekula kialakítja a maga DMA/víz komplexét, és csak ezután hoz létre újabb hidrogénhidakat más vízmolekulákkal.

Sokkal nehezebb dolog annak eldöntése, hogy a DMA-molekula mely csoportja hozza létre a kitüntetett első hidrogénhidat. Oldódási adatok azt valószínűsítik, hogy a dimetilamino-csoport az oldódást elősegítő molekularészlet. Annak eldöntésére, hogy van-e különbség a lehetséges hidrogénhidak között, elméleti-kémiai számításokat végzünk. A *semi*-empirikus számítások egyértelműen sokkal erősebb hidrogénhid-kötést valószínűsítettek a dimetilamino-csoporton, mint az észter-csoporton. A jelenleg folyó *ab initio* számítások pillanatnyilag megerősíteni látszanak ezt, de egyelőre még csak részleges eredmények születtek.

A számítások eredményétől függetlenül a monomeren végzett pozitronannihilációs mérésekből egy érdekes következtetés vonható le a térháló szerkezetére. Az 1:1 mólarányú komplexek nagyon gyorsan kialakulnak a térhálóban. Ez azt mutatja, hogy a szabad térfogatok összefüggő csatornákat képeznek a térhálóban, amelyekben a víz gyorsan el tud jutni minden DMA oldalláncához. Ez ellentmond az eddig magától értetődően feltételezett képnek vagyis, hogy a szabad térfogatok szeparált üregeket alkotnak a térhálóban.

Összefoglalva: A pozitronannihilációs mérések alapján három különböző típusú szerkezeti információ nyerhető a vizsgált térhálóról:

- 1) nyomon követhető a vízfelvétel kinetikája,
- 2) azonosítható a polimerláncok víz hatására bekövetkező kezdeti mozgása, a szabad térfogatok méretének növekedése és
- 3) megállapítható, hogy a szabad térfogatok összefüggő, csatornaszerű hálózatot alkotnak a mintában.

Irodalom:

1. **P.A.M. Dirac:** Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 361 (1930)
2. **C.D. Anderson:** Phys. Rev. 41, 405 (1932)
3. **A.H. Al-Ramadhan, D.W. Gidley:** Phys. Rev. Lett. 72, 1632 (1994)
4. **S. Mohorovicic:** Astron. Nachr. 253, 94 (1934)
5. **M. Deutsch:** Phys. Rev. 82, 455 (1951)
6. **J. P. Kennedy, B. Iván:** Carbocationic Macromolecular Engineering, Theory and Practice, Hanser, Munich, 1991

AZ ATOMERŐMŰVI RADIOAKTÍV HULLADÉKOK ELHELYEZÉSE HAZÁNKBAN

ORMAI PÉTER

Paksi Atomerőmű Rt.

Bevezetés

A nukleáris létesítmények telepítésével kapcsolatos döntéseket a múltban általában központi (kormány) szervek hozták, amikor is a lakossági szempontokat és véleményeket a legritkább esetben vették figyelembe. Ezen létesítmények indokoltságát gyakran "népgazdasági érdekként" említették, és társadalmi szintű véleménycserére nem igen volt mód. Nyugaton a nukleáris korszak kezdeti éveiben, míg Közép-Kelet Európában a radikális politikai és gazdasági változásokig igen szoros, gyakran a külvilág számára láthatatlan kapcsolat és összefonódás létesült a civil és a katonai nukleáris vonatkozású tevékenységek között, ami azt is jelentette, hogy nagyon sok információ titokban maradt. Idővel egyre több ország alkalmazott ipari célú nukleáris létesítményeket, ám a titkosság – vagy titokzatosság – egy része megmaradt, gyakran a terrorizmus veszélyére hivatkozva. Ez végül is azt eredményezte, hogy a lakosság nagy részének nem sok elképzelése volt arról, hogy valójában mi is zajlik a drótkerítésekkel körülvett és biztonsági kamerákkal figyelt létesítményekben. Ez pedig oda vezetett, hogy sajátos – gyakran hamis kép – alakult ki az emberekben a nukleáris létesítményekről és a hulladékokról.

A radioaktív hulladékok elhelyezése szerte a világon társadalmi és politikai viták célpontja. A gyakran visszatérő érv a nukleáris ipart nem kedvelők részéről, hogy a radioaktív hulladék kérdés megoldatlansága miatt a nukleáris energiatermelés nem versenyképes alternatíva. Egy dolgot azonban világosan látni kell. A nukleáris energia jövőbeli hasznosításától függetlenül a már meglévő radioaktív hulladékokat biztonságosan el kell helyezni, beleértve a nukleáris létesítmények leszereléséből származó hulladékokat és az ipari, orvosi, ill. kutatási alkalmazásokból származó radioaktív melléktermékeket is.

A nukleáris energia és a radioaktív hulladékok kérdésének megítélése teljesen eltérő aspektusok mérlegelését igényli. A radioaktív hulladékokkal kapcsolatos feltéte-

lezett kockázatok emlegetése önmagában nem nyújt megfelelő kiindulási alapot a nukleáris energiával kapcsolatos döntések meghozatalakor, ezzel szemben végzetesen elhibázott döntések forrása lehet.

Előbb-utóbb minden nukleáris programmal rendelkező ország szembesülni fog a radioaktív hulladékok elhelyezésének problémájával.

Amíg a nukleáris létesítmények legtöbbszörének élettartama jól behatárolt, és a nagyközönség számára is "emberi léptékű", addig a hulladékok elhelyezésére szolgáló létesítmények – legyen szó bármilyen radioaktív hulladékról – heves lakossági indulatokat váltanak ki, azok rendkívül hosszúnak ítélt veszélyt hordozó jellege miatt. Hosszú évek során a hulladékok – köztük a háztartási és a veszélyes hulladékok – elhelyezése kapcsán kialakult a NINBY (not in my backyard) szindróma, melynek jelentése "csak ne az én kertem végébe!", amikor is a helyi lakosság tisztán lokális érdekek és félelmek miatt elutasít minden hulladéktároló létesítményt a környezetében.

A politikusok egy része saját szempontjait és érdekeit szem előtt tartva a NIMTOO (not in my term of office) vagy NIMLEP (not in my lecturer period) elvet követi – jelentése: csak ne az én hivatali időszakom alatt! – azaz csak nehogy nekik kelljen döntenie. A környezetvédők pedig kombinálva a kettőt, meghírdették a NIABE (not in anybody's backyard ever) elvet, melynek jelentése "Soha, senkinek az udvara végébe!", azaz soha és sehová ne helyezzenek el radioaktív hulladékokat. Ilyen történelmi előzmények figyelembevételével érdemes áttekinteni a hazai radioaktív hulladék elhelyezés jelenlegi helyzetét és a fejlesztés irányait. A feladat azért nem egyszerű, mert a tudomány számos ága – fizika, kémia, biológia, földtudomány, mérnöki tudományok, közgazdaság – továbbá szervezeti, jogszabályi, igazgatási folyamatok kapcsolódnak a radioaktív hulladékok kezeléséhez és elhelyezéséhez.

Jelen összefoglaló az általános tájékoztatásokon túl a radioanalitika és a nukleáris mérés technika szerepét igyekszik megvilágítani.

A radioaktív hulladék forrásai

A radioaktív izotópok alkalmazása mindig bizonyos mennyiségű hulladék termelésével jár. Egy részük az izotópok előállítása során, illetve azok felhasználása során keletkezik. Hulladék marad vissza egyes kísérletek és orvosi vizsgálatok után is. A radioaktivitástól származó veszély mértéke sok tényezőtől függ: az anyag mennyiségétől, bomlási sebességétől, a sugárzás energiájától és típusától, attól, hogy a sugárzó anyag bekerül-e testünkbe, illetve, hogy mennyi ideig marad a szervezetben.

Atomerőművek üzemeltetése során nagy, közepes és kis aktivitású radioaktív hulladékok keletkeznek. Nagy aktivitású radioaktív hulladékok elsősorban a kiégett fűtőelemek, amelyeket speciális feltételek között több évig kell tárolni a végleges

elhelyezés előtt, amennyiben újrafelhasználásukra nincs igény. Nagy aktivitású radioaktív hulladékok keletkezhetnek még a reaktorok aktív zónái közelében aktiválódott szerkezeti elemekből. E hulladékok elhelyezése az atomerőmű leszerelésénél jelent feladatot, hiszen átmeneti tárolásuk az atomerőműben történik. A közepes aktivitású folyékony radioaktív hulladékok főbb forrásai a víztisztítók maradékai, az elhasznált dekontamináló oldatok, a laboratóriumok hulladékvizai, stb.

A kis aktivitású szilárd radioaktív hulladékok főbb forrásai az aktív rendszerekből eltávolított szennyezett alkatrészek, csődarabok, aeroszolszűrők, szennyezett egyéni védőfelszerelések, műanyag fóliák, elszennyezett laboratóriumi eszközök, stb.

A Paksi Atomerőműben ez idáig keletkező radioaktív hulladékok mennyisége jóval a tervezési értékek alatt, nemzetközi összehasonlításban is kedvezően alacsony szinten mozgott. Ez azért is rendkívül fontos, mivel a radioaktív hulladékok végleges elhelyezését nem csupán biztonságosan, de lehetőleg gazdaságosan is célszerű megoldani. Ezért kap különös hangsúlyt a hulladékmennyiségek csökkentésére irányuló minden törekvés és megoldás. Az 1. ábrán, ill. az 1. táblázatban az atomerőművi eredetű, ill. az egyéb alkalmazásokból származó kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok keletkezési mennyiségeit, illetve a becsült aktivitáskészleteket tüntettük fel.

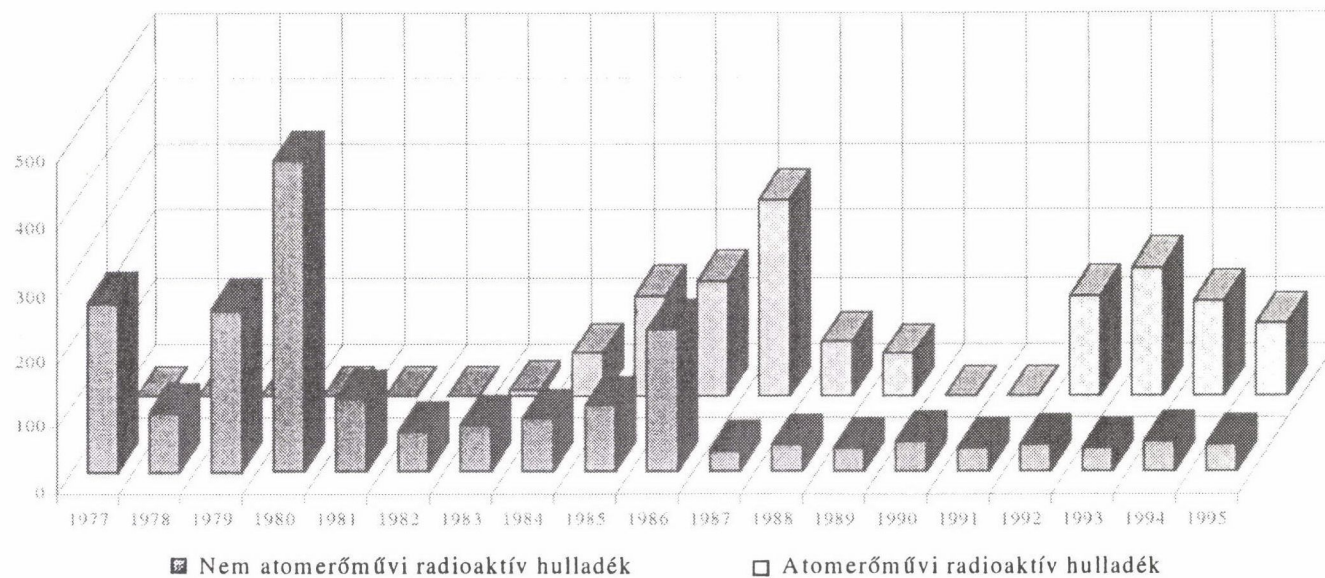
Átmeneti tárolás vagy végleges elhelyezés

A radioaktív hulladékok átmeneti tárolása fontos lépés a hulladékkezelés és az elhelyezés folyamatában.

Abban az esetben, ha a hulladék radioaktív komponenseinek felezési ideje kellően rövid, akkor az ún. "lecsengetéses" tárolás módját adhat arra, hogy a hatóság által a radioaktív hulladékká nyilvánítás alsó határértékét el nem érő koncentrációjú hulladékokat közönséges (inaktív) hulladékként kezelhessék. Hosszú életű (a felezési idő 30 évnél hosszabb) radioizotópokat tartalmazó hulladékok esetében az átmeneti tárolással a későbbi kezelhetőséget teszik egyszerűbbé és biztonságosabbá, mivel a hűlési idő alatt jelentősen csökken az aktivitás és ezzel együtt a bomlási hőfejlődés.

A hulladékok végső elhelyezésre alkalmas formába hozása (kondicionálás), majd pedig a végleges elhelyezés, hatékonyan és tervezhető módon végezhető megfelelő átmeneti (puffer) tárolási kapacitások birtokában.

A Paksi Atomerőműben keletkező radioaktív hulladékok tárolásának és végső elhelyezésének kérdése az erőmű megépítésének gondolatával szinte egyidejűleg napirendre került. Felaktivált fémhulladékok (a reaktorból eltávolított alkatrészek) viszonylag kis mennyiségben keletkeznek. Ezek átmeneti tárolása a reaktorépületben megoldott az erőmű teljes élettartama alatt. Ezen hulladékok radioaktivitása az erőmű leszerelésének időpontjára már jelentősen lecsökken. A Paksi Atomerőmű kis és közepes

Térfogat [m³]

1. ábra. Az RIIFT-n elhelyezett radioaktív hulladékok mennyisége

1. táblázat

Atomerőművi és nem atomerőművi eredetű kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok
mennyiségei és aktivitás adatai

	Átlagos hulladék mennyiség keletkezés /m ³ /év/	Aktivitás /GBq/
Nem atomerőművi radioaktív hulladék* (Püspökszilágyi elhelyezés)		
Szilárd hulladékok	26	49000
Szerves oldószer	0,03	1600
Biológiai hulladék	0,15	241
Radioaktív szennyvíz	0,25	1080
Elhasznált sugárforrások	2000 db	167000
Atomerőművi radioaktív hulladék		
Szilárd hulladék	400 /80**/	1500 ***
Bepárlási maradék	250	30000 ***
Elhasznált ioncserélő gyanta	5	30000 ***

* az utolsó öt év adatai alapján

** kompaktálást követő mennyiség

*** felülbecsült adatok (az aktivitás zömét rövid felezésű idejű radioaktív izotópok adják)

megjegyzés: Az aktivitás adatok Püspökszilágy esetében az eddig elhelyezett hulladékokra, míg az atomerőmű esetében a 30 évre becsült hulladékmennyiségre vonatkoznak.

aktivitású radioaktív hulladékainak – a szovjet műszaki tervben javasolt – erőmű területén történő hosszú idejű átmeneti tárolását már a műszaki terv jóváhagyása előtt elvetette az illetékes hatóság, ugyanakkor arra az elhatározásra jutottak, hogy a végleges eltemetést kell mihamarabb megoldani.

Mivel a paksi hulladékok végleges elhelyezésének megoldására tett kísérlet kétszer (1983 Magyareregry és 1990 Ófalu) is sikertelenül zárult, így jelenleg a Paksi Atomerőmű négy blokkjában keletkező folyékony radioaktív hulladékot – melynek mennyisége 1996 elején kb. 2500 m³ volt – rozsdamentes acél tartályokban tárolják.

A kis és közepes aktivitású szilárd radioaktív hulladékokból évente a négy reaktorblokkban – a tömörítést követően – átlagosan 80-100 m³ keletkezik. Eddig a hatóság engedélyével a 200 literes hordókba helyezett hulladékokat a Püspökstilágiban üzemelő Radioaktív Hulladékfeldolgozó és Tároló (RHFT) telepen helyezték el. Mivel a jövőben minden bizonnyal ez a lehetőség megszűnik, ezért ezen hulladékok átmeneti, erőművön belüli tárolására is fel kell készülni legalább addig, amíg a végleges elhelyezés feltételei megteremtődnek.

Új telephelykiválasztási program

1992-ben az Országos Atomenergia Bizottság kezdeményezésére egy koordinált program – Nemzeti Projekt – kezdődött az atomerőművi kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok elhelyezésére alkalmas telephely felkutatására és a hulladéktároló mielőbbi megépítésére.

A Projekt végrehajtására két szakaszban kerül sor. Az első szakasz alapozza meg a radioaktív hulladékok elhelyezésére szolgáló telephely kiválasztására vonatkozó döntést. A második szakasz a hulladéktároló üzembehelyezésével zárul.

A program első szakaszának végrehajtásához az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság (a központi fejlesztési alapból) és a Paksi Atomerőmű Rt. biztosítja a pénzt. A teljes célprojekt költségének pénzügyi fedezetét az első szakaszban kidolgozott feltételrendszer megvalósításával kell megteremteni.

Az érintett tárcák és intézmények egy Együttműködési Megállapodásban fejezték ki azon szándékukat, hogy támogatják a Projekt célkitűzéseit, és összehangolják hatás-körükbe tartozó feladataikat.

A radioaktív hulladékok elhelyezése során általában három, egymástól független védelmet igyekeznek biztosítani. Ezek a hulladék csomagolása, a tároló műszaki kialakítása és olyan földtani környezet, amely a tárolóból esetleg kiszabaduló radioaktív szennyeződés terjedését hatékonyan lassítja. Ilyen földtani környezetet biztosító terület kijelölését célozva kezdődtek meg 1993-ban a kutatások. A földtani alkalmasság mellett fontos szempont volt az, hogy egyrészt a hulladéktárolótól politikai, gazdasági és

földtani megfontolásokból védeni kell egy sor objektumot, másrészt, hogy a hulladéktároló maga is védelemre szorul számos műszaki és földtani veszélyforrástól. A kétfajta védelmet ún. kizáró szűréssel (screening) lehetett megvalósítani.

Mivel a szűrés lényegileg a földtani alkalmassági vizsgálatot készítette elő, célszerűnek látszott azt a földtudományi kutatás részeként lebonyolítani. A földtudományi kutatás a fokozatos megközelítés elvére épül, ami meghatározott szakaszosságot jelent. A lényeg az, hogy a kutatás során eleinte kevésbé költséges áttekintő módszerekkel nagyobb területek értékelése történik. Ennek nyomán jelölhetők ki egyre kisebb területrészek az egyre részletesebb és egyre drágább továbbkutatásra.

A kutatás során felszíni és maximum 300 m mélységig terjedő felszín alatti elhelyezés szempontjait kellett érvényesíteni. A "felszíni elhelyezés" alapvetően műszaki definíció, s azt jelenti, hogy a műszaki kiképzést felülről nyitott térben alakítják ki, szemben a felszín alattival, amelynél a hulladéktárolót bányavágatban helyezik el.

Az kutatás első szakasza – 1993 szeptembere és 1994 szeptembere között – az ország egész területére kiterjedt, és feladata a továbbkutatásra érdemes térségek kijelölése volt. A második szakasz már a legjobb paraméterekkel rendelkező, mintegy 5000 km² perspektív térségen belül alkalmas földtani objektumok kijelölését és rangsorolását célozta meg. Mindkét szakasz már meglévő anyagok tanulmányozására és elemzésére támaszkodott, nélkülözve bármiféle helyszíni kutatást, amely csak a harmadik szakaszban indult meg, amikor már voltak hulladékelhelyezésre ígéretes objektumok.

Az országos vizsgálat eredménye 32 felszíni és 49 felszín alatti elhelyezésre előzetesen kedvezőnek minősített földtani objektum volt.

Az adott földtani felépítés és az adott kizárási kritériumrendszer mellett felszín alatti elhelyezés szempontjából elsősorban negyedidőszaki és felsőpannon képződmények vehetők számításba, az egyébként alkalmasként számon tartott alsópannon, oligocén és gránit csak elvétve fordult elő.

A kutatás második szakasza – a részletes kizáró szűrés és objektum-kijelölés regionális szakirodalmi vizsgálattal – 1994 november-1995 április között lényegileg ugyanolyan volt, mint az előző szakaszban, azonban a megváltozott méretaránynak megfelelően a részletesség és pontosság jelentősen megnőtt. A harmadik szakaszban – felderítő kutatás 1995 júniusától – néhány olyan területen folytattak le terepi vizsgálatot, amelyet már a lakossági beeleegyzések nyomán választottak ki a Projekt irányítói. A Projekt kezdetén meghatározott elvek között ugyanis hangsúlyosan szerepelt, hogy a biztonsági kérdéseken túl, legnagyobb prioritással a lakossági befogadókészséget kell tekinteni, hiszen a földtanilag esetlegesen igen jó terület lakossági beeleegyzés hiányában még csak meg sem kutatható.

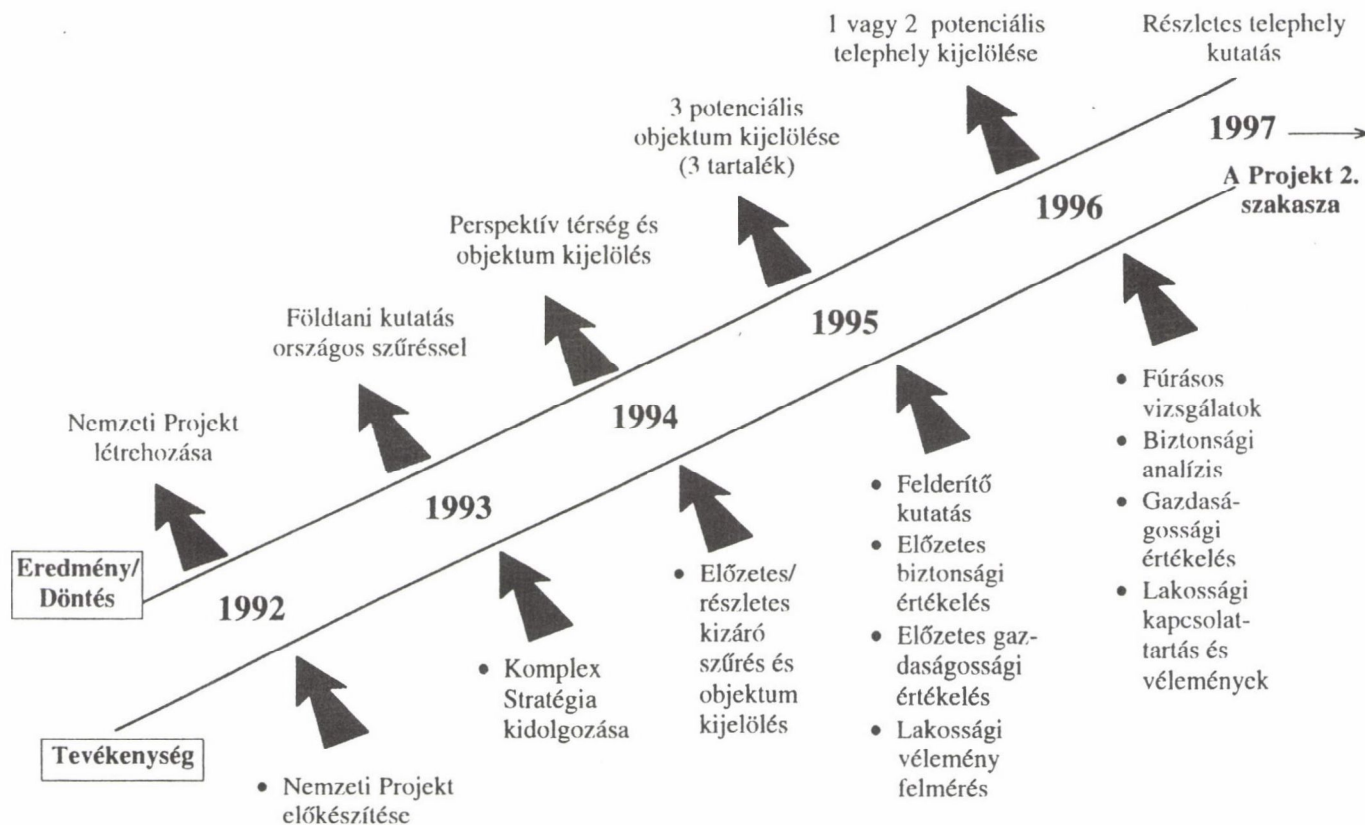
A radioaktív hulladéktároló telephelykutatásával és esetleges későbbi megépítésével kapcsolatos lakossági felmérés két lépcsőben zajlott. Az országos szakirodalmi vizsgálat nyomán (1. szakasz) körvonalazott tovább kutatásra ígéretes térségben előzetesen kedvezőnek minősített objektumok által érintett 106 község önkormányzatát a – lakossági kapcsolatépítéssel megbízott cég – Burson-Marsteller Kft. levélben kereste meg. Tájékoztatták az érintetteket az addigiakról és állásfoglalásukat kérték arról, hogy támogatnák-e a területükön a további kutatásokat, amelynek a végső célja a hulladéktároló telephely kijelölése.

A regionális szakirodalmi vizsgálat (2. szakasz) nyomán ismételt levélben keresték meg azokat az önkormányzatokat, amelyek korábban nem zárkóztak el, és azokat, amelyeket a részletesebb kutatás nyomán újonnan megjelent ígéretesnek tűnő objektumok érintettek, összesen 139 község vezetőit. Végeredményben a kért időpontig 26 önkormányzat jelezte, hogy érdekli a tároló létesítése, és hozzájárulásukat adják a helyszíni telephelykutatásokhoz. A támogató települések közül kettő Baranya, egy Fejér, míg a többi Tolna megyében található. Tíz önkormányzati testület kikérte a helyi lakosság véleményét, népszavazással, aláírás gyűjtéssel, nyilatkozat kéréssel vagy kérdőíves kérdezéssel. Két helyről érkezett igen magas (90 % feletti) támogatottságról írásbeli dokumentum, egy helyről közel 80 %-os, míg két helyről 60 %-ot meghaladó befogadó-készséget deklaráló tanusítvány. A többségi lakossági támogatást felmutató települések mindegyike Tolna megyében található. 1995 szeptember végére minden fontos előkészítő munka befejeződött, és – a tudományos kutatások és biztonsági elemzések birtokában, valamint az érintett települések véleményének ismeretében – dönteni lehetett a fűrészes kutatások elindításáról. A Nemzeti Projekt Irányító Testületének döntése értelmében ezen kutatások első lépcsőben három tolna megyei településen – Diósberény, Udvari és Üveghuta területén – kezdődtek meg. Az első két település területe felszíni, míg a harmadik felszín alatti hulladék elhelyezésre jöhet szóba.

A földtani alapfűrészes eredményeinek birtokában előreláthatólag 1996 őszére elkészülnek az újabb – most már telephely-specifikus – előzetes biztonsági értékelések. Ezek eredményei alapján születhet döntés a részletes telephelykutatásra kijelölhető területről, valamint az elhelyezés módjáról. A Nemzeti Projekt keretében eddig történt legfontosabb eseményeket a 2. ábra foglalja össze.

A radioanalitika és a nukleáris mérés technika a hulladékkezelés szolgálatában

A radioaktív hulladékok átmeneti tárolásával, ill. végleges elhelyezésével összefüggésben szerte a világon egyre fokozódik az igény, ill. az elvárás, hogy a hulladékot előállító olyan hulladékinősítési programot hajtsanak végre, mellyel demonstrálható a hulladék átvételére vonatkozó kritériumok betartása. A hulladékok radionuklid tartal-



2. ábra. A Nemzeti Projekt első szakaszának eredményei

mának meghatározása azonban bizonyos nuklidcsoportok esetében igen nehéz, összetett feladat. Ezen csoporthoz – melyet a nemzetközi szakirodalom "nehezen-mérhető izotópok (DMN)" nevez – tartoznak a tiszta béta sugárzók (^3H , ^{14}C , ^{90}Sr , ^{99}Tc), a lágy gamma-sugárzók (^{59}Ni , ^{55}Fe) és a kis energiájú gamma-sugárzás kísérté alfa-sugárzók (transzurán izotópok), melyek többsége meghatározó a tároló hosszúidejű biztonsága szempontjából.

A paksi atomerőmű kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékainak izotóp-összetételére nézve korábban csak igen korlátozott információk álltak rendelkezésre, mivel az "alapfilozófia" – mint a szovjet szállítású atomerőművek esetében általában – az volt, hogy a Műszaki Terv adatait kell alapul venni. és csak a hulladékszállítással összefüggésben kell a sugárvédelmi információkat (felületi dózisteljesítmény) összegyűjteni. Ez ma már elfogadhatatlan megközelítés.

1992-ben a radioaktív hulladékok minősítésének fontosságát felismerve a paksi atomerőmű hozzákezdett a kis és közepes aktivitású hulladékok radionuklid tartalmának meghatározására szolgáló komplex program kidolgozásához. A program következő végrehajtásának alapvető célja:

- A gamma-sugárzó izotópok mérése az atomerőműben keletkező valamennyi hulladékaramból.
- A lágy gamma (Röntgen), a tiszta béta és az alfa-sugárzó izotópok meghatározása a különböző hulladékarambokból, külső intézetek bevonásával. (Ez utóbbira azért van szükség, mert a nehezen mérhető izotópok kimutatására szolgáló eljárások jelentős analitikai infiasúktúrát és szakértelmet igénylő elválasztási módszerek kifejlesztését és alkalmazását teszik szükségessé, melyre az atomerőmű nincs és nem is lehet felkészülve.)

Hogy a kis és közepes aktivitású hulladékok végső tárolójának hosszú távú biztonsága szempontjából mely radionuklidok fontosak, az nagymértékben függ a telephelytől, a tároló típusától és a biztonsági elemzésben alkalmazott eseménysoroktól (emberi behatolás, gázkibocsátás, talajvíz mozgás, stb.). A radionuklidok kiválasztásánál – hazai előírás hiányában – a nyugat-európai és amerikai gyakorlatot lehetett mértékadónak tekinteni.

A folyékony radioaktív hulladékok minősítésének koncepciója a következő:

- A hulladékok feldolgozását (kondicionálás) megelőzően álljon rendelkezésre a mérési infrastruktúra.
- Ki kell dolgozni a végső tárolás szempontjából fontos radionuklidok mérési módszereit, az ehhez szükséges minta-feldolgozási technikákkal együtt. Az adott intézményben ki kell alakítani a mérési feltételeket.

- A kidolgozott módszereknek hulladékáram-specifikusnak kell lenniük (iszap, bepárlási maradék, ioncserélő gyanta, stb.).
- A kidolgozott módszereket valós hulladék mintákon kell tesztelni.
- A jelenleg tárolt hulladékokból reprezentatív mintát (ahol lehet rétegmintákat) véve meg kell határozni a koncentráció tartományokat.
- A hulladéktároló biztonsági elemzések pontosításához szükséges adatok biztosítása célzott mérésekkel.

A komplex minősítő program ma már működik, és értékes adatokat szolgáltat a biztonsági elemzéséhez, valamint a hamarosan elkészítendő környezeti hatástanulmányokhoz is.

A mérési "infrastruktúra" néhány fontos jellemzőjét a 2. táblázatban foglaltuk össze.

A 3. ábrán a paksi atomerőmű fő hulladékáramaiból eddig mért izotópösszetételt és aktivitáskoncentrációk értékeit adtuk meg.

Nagy aktivitású hulladékok

A nagy aktivitású hulladékok domináns része a kiégett fűtőelemekben található. Egyes országokban (Egyesült Államok, Finnország, Kanada, Svédország) eltekintenek a kiégett fűtőelemekben rejlő energetikai lehetőség kiaknázásától. Itt a kiégett fűtőelemeket teljes egészében hulladéknak tekintik, és azok végleges elhelyezéséről kell gondoskodni. Ennek kritikus kérdése, hogy a kiégett fűtőelemekben sok radioizotópnak nagyon nagy a felezési ideje, ezért az elszigetelést a környezettől hosszú időre kell megoldani. A számítások szerint néhányszor 10 000 év alatt csökken a sugárzás az ércek természetes sugárzásának szintjére, és még ennél is sokkal hosszabb időbe telik, míg elhanyagolhatóvá válik.

A fűtőelemeket néhány évig az atomerőművekben pihentetik, miközben sugárzásuk intenzitása és az ezzel együtt járó hőfejlődés lényegesen lecsökken, ami a szállíthatóságnak is feltétele. A végleges elhelyezésre nagyon hosszú ideje stabil geológiai formációk jöhetnek számításba. A néhány 100 méter mélységben történő elhelyezés technológiájára már több országban kialakultak elképzelések. Mivel tárolókat ténylegesen azonban még sehol sem alakítottak ki, ezért terjed a közbenső tárolók építése. Ezekben az építményekben 50-100 évre lehet a tárolást biztonságosan megoldani.

A kis országok többsége a kivárás – angol megjelöléssel a "wait and see" – álláspontjára helyezkedik, a fűtőanyagciklus lezárásával és a nagy aktivitású hulladékok sorsával kapcsolatos döntéseket az élenjáró országok tapasztalatainak figyelembevételével később fogják meghozni. A halasztásra a közbenső tárolás nyújt lehetőséget, de bizonyos előkészületi tevékenységek ezekben az országokban is folynak, elsősorban

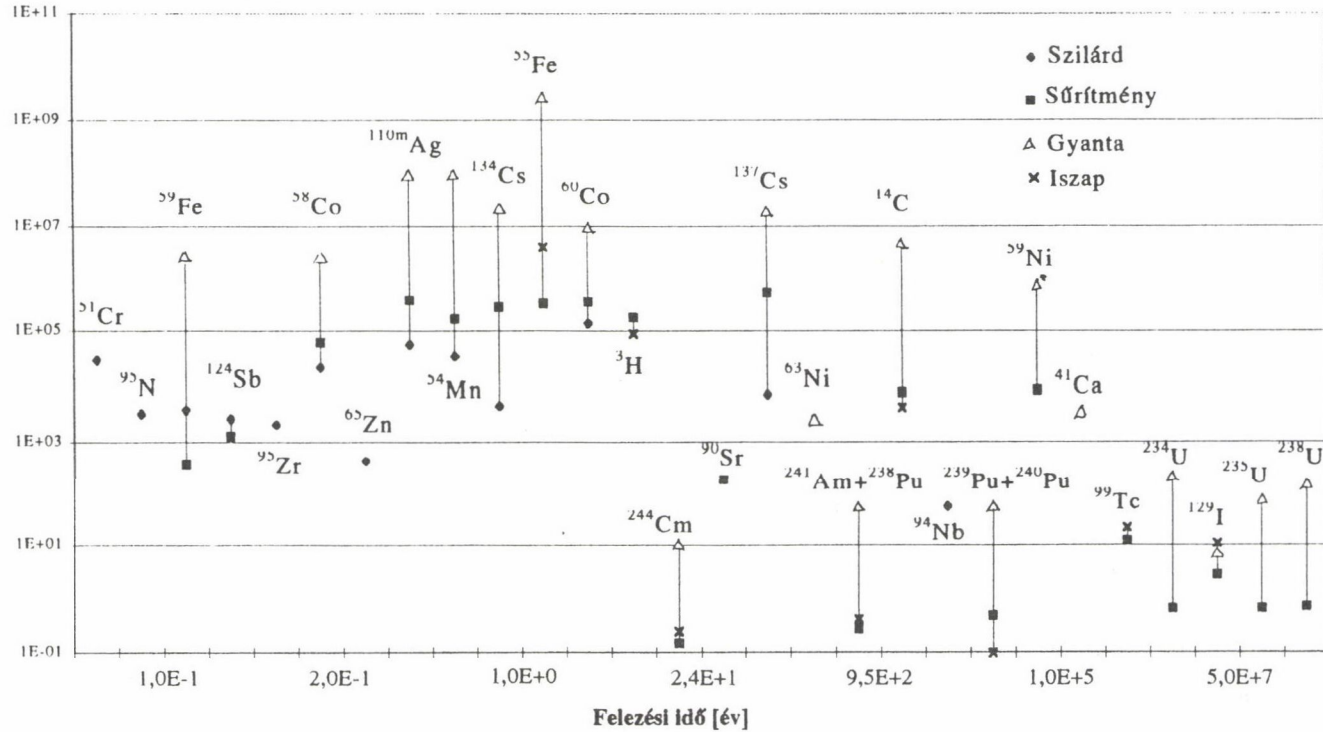
2. táblázat

Mérési „infrastruktúra” kiépítése radioaktív hulladékok összetételének meghatározására

A mérési módszer kidolgozója	Komponens	Hulladékáram	Mérési módszer
ATOMKI	^{14}C	bepárlási maradék, gyanta	proporcionális számlálás
	^3H	bepárlási maradék	folyadékszcintillációs számlálás
		gyanta	proporcionális számlálás
	^{99}Tc	bepárlási maradék, gyanta	folyadékszcintillációs számlálás
	^{129}I	bepárlási maradék	folyadékszcintillációs számlálás
			tömegspektrometria
		gyanta	folyadékszcintillációs számlálás
BME NTI/ FKT	TRU	bepárlási maradék, gyanta	alfa-spektrometria
BME NTI/ FKT	^{90}Sr	bepárlási maradék	béta számlálás
BME FKT	^{55}Fe , ^{59}Ni , ^{41}Ca	bepárlási maradék, gyanta	Si(Li) félvezető detektoros röntgen spektrometria (XRF)
	^{63}Ni	bepárlási maradék, gyanta	XRF-el korrigált béta-számlálás
PA Rt.	gamma-sugárzók	bepárlási maradék, gyanta	gamma-spektrometria
		inhomogén szilárd hulladék	szegmentált gamma-scanning

ATOMKI: Atommag Kutató Intézet, Debrecen,
 BME NTI: Budapesti Műszaki Egyetem, Nukleáris Technikai Intézet,
 BME FKT: Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék,
 PA Rt.: Paksi Atomerőmű Rt., TRU: transzurán izotópok

Aktivitáskonzentráció [Bq/kg]



3. ábra. A paksi atomerőmű radioaktív hulladékaiban mért radionuklidok átlagos aktivitáskonzentrációja

alkalmas geológiai formációk kijelölésére. Jelenleg a Paksi Atomerőmű elhasznált (kiégett) fűtőelemeit ötéves víz alatti tárolás után visszaszállítják Oroszországba. Mivel a visszaszállítás politikai és szabályozási feltételei időnként bizonytalanná váltak, az atomerőmű területén megkezdődött egy átmeneti tároló első moduljának a létesítése, amely szükség esetén tovább bővíthető, és legalább 50 évre megoldja a biztonságos tárolást. Ez alatt van idő eldönteni az üzemanyagciklus lezárásának célszerű módját, (közvetlen elhelyezés vagy újrafeldolgozás) a végleges tárolás helyét, valamint technológiáját. Az erőmű élettartamára 30 évet tételezve fel, a kiégett fűtőelemek mintegy 1500 t nehézfémeket jelentenek.

Bár a nagy aktivitású hulladékok elhelyezése nem akut probléma, hosszú távon fel kell készülni arra az esetre is, hogy a kiégett fűtőelemeket vagy a fűtőelemek újrafeldolgozásából származó (reprocesszási) maradékot Magyarországon kell véglegesen elhelyezni. A lehetséges technológiák megválasztásában messzemenően támaszkodni kell az élenjáró országok tapasztalataira, a lehetséges telephelyet azonban magunknak kell kiválasztani és kialakítani. A Mecseki Ércbánya Vállalat hívta fel a figyelmet egy a térségben található agyagkőre (aleurolit), melynek tulajdonságai kedvezőek lehetnek nagy aktivitású hulladékok tárolója számára.

Olyan kérdésekre, hogy egy összetett százezer évekig stabil marad-e és ezen idő alatt megőrzi-e izoláló képességét a környezettől, felelősségteljes válaszokat gyorsan nem lehet várni. A most folyó munkálatok eredményeinek figyelembevételével ezért több évtizedre szóló program készül egy potenciális telephely kiválasztására, ennek egy lehetséges változata a nyugat-mecseki agyagkő is.

1996 áprilisában javaslat készült egy újabb tárcaközi projekt indítására, mely a hazai nagy aktivitású hulladékok elhelyezését hivatott előkészíteni.

Összefoglalás

A radioaktív hulladékok biztonságos elhelyezését Magyarországon is a követelmények és lehetőségek ellentmondásai közepette kell megoldani. Ezek a következők:

- Kis mennyiségű radioaktív hulladékok végleges elhelyezésére nemzetközi összefogás lenne célszerű, de a nemzetközi konvenciók és a nemzeti törvények csak a határon belüli megoldást teszik lehetővé.
- A nukleáris biztonság drága, de a nehéz gazdasági helyzetben lévő országok sem fogadhatnak el nem kielégítő megoldásokat.
- A "legjobb" megoldások (helyszín, technológia) hosszú időt és rendkívül sok pénzt igényelnének.

A megoldást nehezítő egyéb körülmények között említhető, hogy a törvényhozás, a kormány és a civil társadalom figyelmét és energiáját számos más létfontosságú távlati és napi probléma között kell megosztania. A szűk erőforrások racionális elosztása a problémák sokasága miatt nehéz. Nehézséget jelent az is, hogy a társadalmi közmegegyezésnek és biztonságnak távlatilag is megfelelő jogi, műszaki megoldásokat a jogrendszer, a gazdaság, a társadalom átmeneti állapotában kell keresni. Nem könnyíti a munkát, hogy a szakmai konszenzust a témát különböző szinten ismerő és megítélő szakemberek között kell megteremteni.

A társadalomnak nincs ideje, és még a gazdag társadalmaknak sincs elegendő erőforrása a legmegfelelőbb megoldás megtalálására, ezért a megfelelők egyikét kell megkeresni. A társadalom korlátozott erőforrásai miatt kompromisszumokat is vállalni kell. A kompromisszumok határait a következő alapelvek jelölik ki:

- A következő generációra nem hagyhatunk kezelhetetlen folyamatokat, döntési kényszerpályákat, és növekvő kockázatot.
- Ha erőforrásaink, vagy információink nem elegendők, hagyjunk rájuk kezelhető ideiglenes megoldásokat, kényszerpályára nem terelt döntéseket.

A megfelelő hulladékkezelés kialakításában a természettudomány, technika, közgazdaság, valamint erkölcsi, társadalmi és politikai tényezők is szerephez jutnak. Szervezeti, közigazgatási és jogszabályozási folyamatok ugyan rendelkezésre állnak, de szükséges a lakosság részvétele is. Van jogszabályi rendszer a hulladékok kezelésére, ideértve a környezetvédelmi szabványokat, az engedélyezést és felügyeletet, valamint a kutatást és fejlesztést. Az energia, atomenergia és a radioaktív hulladék elszigetelése terén nagy nemzeti tervek megvalósítása folyik.

A nukleáris technológiák jelentős részévé váltak gazdasági életünknek és kultúránknak. Használjuk kutatási, gyógyászati célokra radioizotópok formájában, továbbá a maghasadást villamosenergia termelésre. A hosszútávú energiaigények arra utalnak, hogy a jövőben minden fajta energiát kell majd használnunk, atomenergiát is. A hulladék elkerülhetetlen melléktermék, amelyet és biztonságosan el kell helyezni. A szakmai társadalom feladata, hogy növelje az atomenergia mindenfajta felhasználásának az előnyeit és csökkentse kockázatait.

Irodalom

1. **Ormal P.**, "Nemzeti Projekt az atomerőművi radioaktív hulladékok elhelyezésének megoldására" Magyar Energetika, 6 (1993)
2. **Vigassy, I. Czoch, P. Ormal**, " National Organization of Radwaste Management of the Hungarian NPP ", International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, Prague, Czech Republic, Sep. 5-11, 1993.

3. **P. Ormai, J. Solymosi, I. Greslts,** " Hungarian Strategy for Management of Radioactive Waste of Nuclear Power Plant Origin ", Symposium on Waste Management, Tucson, USA Febr, 1995.
4. **P. Ormai, A. Fritz, J. Solymosi, I. Greslts, E. Hertelendi,** Hungarian Program for Inventory Determination of LLW/ILW of Paks NPP origin, Waste Management 96' Conference, Tucson, Arisona /LTSA/, 1996. Febr. 25-29.
5. **Balla Z., Frigyesi F., Ormai P.,** Kis és közepes aktivitású atomerőművi hulladékok végleges elhelyezését megalapozó vizsgálatok, Magyar Villamos Művek Rt. Közlemények 1-2 (1996).

A HAZAI RADIOANALITIKA AZ ATOMERŐMŰ TISZTASÁGÁÉRT

SOLYMOSI JÓZSEF

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék.

Az atomerőművek tisztaságának jellegzetes mérőszámai a környezetbe kibocsátott radioaktivitás mértéke és a keletkező hulladékok mennyisége.

Köztudott, hogy egy atomerőmű tisztaságát – hasonlóan a biztonsági garanciákhoz – alapvetően az alábbi három fő csoportba sorolható tényezők összesége determinálja: a tervezés, a kivitelezés és az üzemeltetés minősége.

A paksi atomerőmű VVER típusa és a kivitelezés minősége által biztosított peremfeltételek mellett lényegében az üzemeltetés – értsd: üzemeltetők! – műszaki kultúrája döntő mértékben meghatározó eleme az erőmű tisztaságának.

A továbbiakban rövid összefoglaló áttekintést adunk a paksi atomerőmű tisztasága érdekében végzett hazai kutatási eredményekről és ismertetjük az egyes intézmények kutatási - fejlesztési témáit az adott területen.

Az atomerőmű tisztasága

Egy atomerőmű tisztaságát az általánosan elfogadott gyakorlat szerint az alábbi legfontosabb mutatók alapján lehet megítélni:

1. A környezetbe kibocsátott radioizotópok aktivitása a hatóságilag megszabott korlátok arányában.
2. Az üzemeltetés során keletkező kis- és közepes aktivitású radioaktív hulladékok mennyisége (és aktivitása!) az adott reaktortípusra megadott tervszámokhoz viszonyítva.
3. A karbantartó személyzet által elszennvedett munkahelyi sugárdózis – a nemzetközi tapasztalatok tükrében.

Az itt felsorolt mutatók egyben jelentős mértékben determinálják az olyan fontos összesítő jellegű paraméterek értékét is, mint a rendelkezésre állás aránya az adott

1. táblázat
A korróziós termékek keletkezése

Termék	$T_{1/2}$	Magreakció	Izotóp gyakorisága (%)	Hatáskeresztmetszet			Bomlási mód (%)	Ex vagy E_β (keV)	E_γ (keV)	f_γ (%)
				σ_{th}	I_0	σ_F				
^{55}Fe	2,72a	$^{56}\text{Fe} (n, 2n) ^{54}\text{Fe} (n, \gamma)$ $^{58}\text{Ni} (n, \alpha)$	91,7 5,8 67,88	- 2,25 -	- 1,2 -	0,00068 - 3,0	EC	Mn 5,898	-	-
^{54}Mn	312,5d	$^{55}\text{Mn} (n, 2n) ^{54}\text{Fe} (n, p)$	100 5,8	- -	- -	0,258 82,5	EC 100	Cr 5,414	834,8	100
^{59}Ni	75000a	$^{58}\text{Ni} (n, \gamma)$	-	92	14	2	EC 99 β^+ 1,5.10-5	Cu 6,93; 7,65	-	100
^{58}Co	70,78d	$^{58}\text{Ni} (n, p) ^{59}\text{Co} (n, 2n)$	67,88 100	- -	- -	113 0,4	EC 85 β^+ 15	Fe 6,403 470	810,8 1620 511	99,4 0,5 30
^{51}Cr	27,71d	$^{50}\text{Cr} (n, \gamma) ^{52}\text{Cr} (n, 2n)$	4,35 83,7	15,9 -	7,7 -	- 0,00028	EC 100	V 4,952	320,1	9,8
^{65}Zn	243,7d	$^{64}\text{Zn} (n, \gamma)$	48,6	0,78	1,8	-	EC 98,54 β^+ 1,46	Cu 8,047 325	511 1155,8	3 50,75
^{59}Fe	44,56d	$^{58}\text{Fe} (n, \gamma)$	0,29	1,5	1,7	-	β^- 0,7 46 53 0,3	130 270 460 1560	140 192,3 340 1099,2 1291,6	0,9 3,1 0,3 56,5 43,2
^{60}Co	5,27a	$^{59}\text{Co} (n, \gamma)$	100	17	39	-	β^- 98,99 0,01	310 1480	1173,3 1332,5	100 100

Megjegyzés: f_γ = gamma gyakoriság σ_{th} = termikus neutron hatáskeresztmetszet (barn) I_0 = epitermikus neutron hatás keresztmetszet (barn) σ_F = gyors neutron hatáskeresztmetszet (kb. 14 MeV) (mbarn)

erőmű életidejére összegezett üzemkésztség terén, valamint a biztonságos üzemvitel, mint az egyik legfontosabb paraméter egy atomerőmű értékelésekor.

Az atomerőműben keletkező radioizotópok

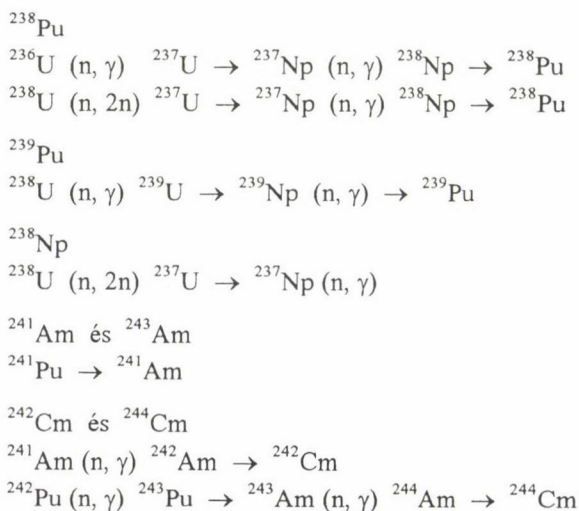
Az atomerőműben keletkező és a környezetre potenciális veszélyt jelentő radioizotópokat eredetük szerint általában az alábbi felosztásban tárgyalják.

1. A primerköri hőhordozó (hűtővíz) és adalékainak felaktivált termékei (pl. ^{24}Na , ^{42}K , stb.)
2. Primerköri korróziós termékek felaktivált elemei
3. Hasadási termékek
4. α - bomlók: urán és transzuránok (különösen a Np és Pu izotópjai).

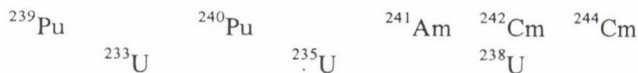
A továbbiakban ezek közül csak az egyes erőmű típusokra legjellemzőbb izotópcsoportok keletkezését mutatjuk be, ezek pedig a korróziós termékek (1. táblázat), illetve az α -sugárzó transzurán elemek (2. táblázat)

2. táblázat

A transzuránok keletkezése



A tapasztalat szerint várhatóan jelentős aktivitási hányaddal fordulnak elő:



Ellenőrzési pontok

- a., Primerkörü radioanalitika
- b., Kibocsátás ellenőrzés
- c., Környezetellenőrzés
- d., Radioaktív hulladékok minősítése és ellenőrzése

A továbbiakban tekintsük át rövid összefoglaló jeleggel, hogy a radioanalitika hazai művelői mivel és mennyiben járulnak hozzá az atomerőmű tisztaságának hatékony realizálásához.

A hazai radioanalitika tudományos műhelyei

Alsó Dunavölgyi Környezetvédelmi Igazgatóság

MTA ATOMKI, Debrecen

BME Általános és Analitikai Kémia Tanszék

Általános Kémiai Technológia Tanszék

Fizikai Kémia Tanszék

Nukleáris Technikai Intézet

ELTE Magkémia

MTA Izotópkutató Intézet

KFKI Atomenergia Kutató Intézet

KLTE Analitikai Kémia Tanszék

Kísérleti Fizika Intézet

Izotópalkalmazási Tanszék

Országos Mérésügyi Hivatal

Országos Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Intézet

Veszprémi Egyetem - Fizikai Intézet

Radiokémia Tanszék

Az egyes intézmények legjelemezőbb kutatási területei:

KTM: Hatósági vizsgálatok

MTA ATOMKI: ^3H , ^{14}C , ^{99}Tc , ^{129}I

BME: - jódoformák (Általános és Analitikai Kémiai Tanszék)

- szorbensek (Általános Kémiai Techn.Tanszék)

- ^{90}Sr , TRU, Rtg (Fizikai Kémia Tanszék)

- ^{90}Sr , TRU, Rtg, Környezeti stb. (BME NTI)

ELTE: jódformák vizsgálata

MTA IKI: ^3H , ^{14}C

KFKI AEKI: Környezeti alapszintfelmérés, "A" típusú mérőállomások, Pille - TLD

KLTE: in situ mérések (lerakódás)

OMH: RHA - k; akkreditált, hitelesítő labor

OSSKI: - radioökológiai vizsgálatok

- környezeti ($^{110\text{m}}\text{Ag}$)

Veszprémi Egyetem: tisztaság vizsgálatok

dekontaminációs vizsgálatok.

A továbbiakban a radioaktív hulladékok összetételének meghatározása, mint az egyik jellegzetes példa kapcsán bemutatjuk az adott atomerőművi radioanalitikai mérési feladatokat "infrastruktúrájának" kiépítettségét a hazai intézményekben (lásd 3. táblázat).

Rövid értékelés

A tapasztalatok rövid összefoglaló értékelését megelőzően vessünk egy pillantást az alábbi táblázatra, amely a környezetben előforduló természetes, illetve az atomerőmű 3 km-es környezetében megjelenő, atomerőművi eredetű radioizotópok jellemző koncentrációit mutatja be. A táblázat alapján minden külön kommentár nélkül bárki könnyen megállapíthatja, mekkora járulékos környezeti radioaktív kontaminációt okoz a paksi atomerőmű.

Tipikus radionuklid koncentrációk a környezetben

1. Természetes	2. Atomerőművi($r=3\text{km}$)
A levegőben (Bq/m^3)	
$^{222}\text{Rn} = 4$	$^{41}\text{Ar} \approx 10(\text{mBq})$
$^{14}\text{C} = 50(\text{mBq})$	$^{14}\text{C} \approx 1(\text{mBq})$
$^3\text{H} = \leq 100(\text{mBq})$	$^3\text{H} \approx 10(\text{mBq})$
$^7\text{Be} = 2-6(\text{mBq})$	$^{110\text{m}}\text{Ag} \approx 1(\mu\text{Bq})$
A talajban (Bq/kg)	
$^{40}\text{K} = 200-500$	$^{40}\text{K} < 1$
Duna vízben	
$^3\text{H} = 2-4$	$^3\text{H} < 1$
$^{40}\text{K} = 100(\text{mBq})$	Hasadv. és korr. $< 0,1(\text{mBq})$
Dózisteljesítmény	
Term.háttér $60-80 \text{ nGy/h}$	Kimutathatatlan

3. táblázat

Mérési "infrastruktúra" kiépítése radioaktív hulladékok összetételének meghatározására

A mérési módszer kidolgozója	Komponens	Hulladékáram	Minta előkészítés	Mérés
ATOMKI	^{14}C	Bepárlási maradék, Gyanta	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ savas feltárás, BaCO_3 formába való kicsapás	proporcionális számlálás
	^3H	Bepárlási maradék	Kétszeres desztillálás	folyadékszcintillációs számlálás
		Gyanta	CuO -os oxidálás, Zn redukciós H_2 gázzá konvertálás	proporcionális számlálás
	^{99}Tc	Bepárlási maradék, Gyanta	Oxidálás pertechinát formává, KReO_4 hordozón kicsapás Re_2S_7 formába, Teva Spec-elválasztás	folyadékszcintillációs számlálás
	^{129}I	Bepárlási maradék	a.) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ savas feltárás-sal elemi jód előállítás, CCl_4 -ben való felfogás, AgI formában való kicsapás	folyadékszcintillációs számlálás
		Gyanta	b.) Kigázosítás, vákum-tömör tárolás, ^{129}Xe meghatározás $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ savas feltárással elemi I_2 előállítás, CCl_4 -ben való felfogás, AgI formában való kicsapás	tömegspektrometria folyadékszcintillációs számlálás

3. táblázat folytatása

BME NII	TRU	Bepárlási maradék	Kromatográfiás oszlopon történő szelektív eluálás, NdF_3 -as kooprecipitálás	alfa-spektrometria
BME FKT		Bepárlási maradék, Gyanta	Bórsav metilésztercs ledesztillálása, savas feltárás, 8-hidroxikinolinos elválasztás, elektrodepozíció	alfa-spektrometria
BME NII	^{90}Sr	Bepárlási maradék	Koronaéteres szeparáció	béta számlálás
BME FKT		Bepárlási maradék	Savas feltárás, a.) koronaéteres elválasztás, b.) $\text{NH}_4\text{-Y}$ oxalátos szelektív elválasztás	béta számlálás
BME FKT	^{55}Fe , ^{59}Ni , ^{41}Ca	Bepárlási maradék, Gyanta	Homogenizálás, standard addíció	Si(Li) félvezető detektoros röntgen spektrometria (XRF)
	^{63}Ni	Bepárlási maradék, Gyanta	$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ toncsolás, dimetilgliximos leválasztás	XRF-el korrigált béta-számlálás
PA Rt.	Gamma-sugárzók	Bepárlási maradék, Gyanta	---	gamma-spektrometria
		Inhomogén szilárd hulladék	---	szegmentált gamma-scanning

BME NII: Budapesti Műszaki Egyetem, Nukleáris Technikai Intézet

BME FKT: Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

PA Rt.: Paksi Atomerőmű Rt.

TRU: transzurán izotópok

A paksi üzemeltetők igényessége első helyen a hazai környezeti radioaktivitás alapos felmérésével (felmérétéseével) kezdődött még a létesítmény kivitelezése során, majd folytatódott azzal, hogy az atomerőmű normál üzemi ellenőrzésére a tervezés által előírt radioanalitikai módszereket hazai egyetemek és kutató intézetek által jelentős mértékben továbbfejlesztett, korszerű változatban szakszerűen alkalmazzák. Köszönhetően ennek a szakmai igényességnek, az üzemeltetők műszaki kultúrájának és bizony a hazai radioanalitika hozzájárulásának is, a paksi atomerőmű a legfontosabb tisztasági és üzembiztonsági mutatók szerint világviszonylatban is megállja a helyét. Erről tanúskodik az összes ilyen jellegű nemzetközi szakértői felmérés és minősítés.

Ezek megállapították többek között a biztonság érdekében nagyon fontos alábbi tényezők vonatkozásában, hogy:

- a kibocsátások a környezetbe nagyságrendekkel kisebbek a hatóságilag megszabott korlátoknál;
- a hulladék mennyisége jóval kevesebb a tervezettnél;
- a karbantartók dózisa nemzetközi összehasonlításban is kiemelkedően alacsony;
- a rendelkezésre állás tekintetében a paksi blokkok mindegyike szerepel a világ legjobb 25 egysége között;
- és 1995-ben Magyarország világelső volt a nyomottvizes atomerőművek életidejére összegezett üzemkészség terén.

A nemzetközi felmérések kiemelkedően jó értékelése egyben azt is minősíti, hogy a hazai radioanalitika, ha szerény mértékben is, de valós és effektív gyakorlati eredményekkel járul hozzá az atomerőműünk tisztaságához.

Köszönetnyilvánítás

A szerző őszinte köszönetét fejezi ki azoknak a paksi kollégák-nak, akik olyan fontos adatokat szolgáltatottak, amelyek nélkül ez a közlemény nem születhetett volna meg. Név szerint is köszönet illeti Germán Endre, Ormai Péter, Pintér Tamás, Tilky Péter és Volent Gábor kollégákat.

Összefoglalás

A cikk áttekintést ad a paksi VVER-440 típusú atomerőmű tisztasága érdekében végzett hazai kutatási eredményekről. Röviden ismerteti az egyes intézmények kutatási - fejlesztési témáit az adott területen.

ELŐADÁSOK

KOVALENS SZERVETLEN KÉMIA AKKOR ÉS MA*

CSÁKVÁRI BÉLA

ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék

1117. Budapest, Pázmány P. sétány 2.

Mindezek előtt a címben szereplő akkor időpontja kapcsán utalnék arra, hogy nem a munkabizottságunk megalakulására vonatkozik, hanem arra az időre, amikor megindult a háború sújtotta Európában az egyetemi kutatás. Néhány ipari jelentőségű témában (szilíciumorganikus monomer gyártás, átmenetifém-karbonilok katalizátor-ként való ipari felhasználása) indultak a hazai egyetemeinken a kutatások 1950 körül. Ez az időszak amikor az elemorganikus kémia jelentősége ugrásszerűen megnövekedett, de még nem fesztítette az egyetemi szintű oktatás akkori kereteit, az új ismeretanyag helyet kaphatott a szervetlen és a szerves kémia tárgykörében. Azidőben az elemorganikus szintézis, szerkezetvizsgálat és a kémiai tulajdonságok feltárásával figyelemre méltó kooperációs tevékenységet folytattunk nemzetközi viszonylatban is, mégis kereken 25 évig kellett várni, hogy munkabizottsági szinten helyet kapjon az elemorganikus kémia az Akadémia bizottsági hálózatában, és végül 1991-ben a Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság alakulásával – amint az a mai emlékülés előadásainak témaköreiből egyértelműen kitűnik - a fémorganikus kémia elnyerte a jelentőségének megfelelő súlyát önálló diszciplína formájában.

Vajon elnyeri-e a fémorganikus kémia önálló diszciplínaként a polgárjogot az egyetemi oktatásban is? Miért aktuális ez a kérdés? E körben aligha szorul bizonyításra, hogy az utóbbi tíz évben szédületes mértékű fejlődés volt a fémorganikus kémia vonalán. Utalnék a Comprehensive Organometallic Chemistry II. könyvsorozatára, mely az 1984-94 közötti időszak irodalmát foglalja össze tizennégy kötetben, több mint tízezer A4 oldalon [1]. Napjainkban az ismert szervetlen kovalens vegyületek körének nagy többségét a fémorganikus vegyületek teszik ki (a fémorganikus elnevezést a nemzetközi szokás-

* Az előadás elhangzott az MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság 1996. május 8. ülésén.

megfeleően az 3. periódustól az összes elemekre vonatkoztatva). És az sem túlzó vélemény, hogy a fémorganikus kémia kötéstípusok, szerkezetípusok tekintetében messzemenően meghaladja a szerves kémia valamint a klasszikus szervesetlen kémia területét, és a folyóiratok szakmai profiljától függetlenül újabban többségében a fémorganikus vegyületek jelentik a szintézis célvegyületeit, a szerkezeti és elektronszerkezeti tanulmányok tárgyát, és a technológiai kutatás új irányait.

A fentiekből, úgy vélem levonható az a következtetés, hogy a szervesetlen kémia (Chemistry of the Elements) és a szerves kémia mellett a kémiai szintézissel foglalkozó alaptárgyak között helyet követel a fémorganikus kémia. Hogyan állunk a Fémorganikus kémia önálló diszciplínaként való bevezetésével a kémikusok (vegyészek, vegyész-mérnökök, kémiatanárok) alapoktatásában?

Az ELTE ilyen vonatkozású terveiről kívánok röviden beszámolni:

Vegyész-kémiatanár szak tanterve az 1996/97 tanévtől

Kötelező tárgyak

- 1. félév Általános kémia 5+3
 Szervesetlen kémia 2+0
- 2. félév Szervesetlen kémia 3+7 (az előadás keretében kb. heti 1 óra esik a fémorganikus kémia áttekintésére)
- 5. félév Szerkezeti kémia 2+0 (szervesetlen és fémorganikus vegyületek)
 Fémorganikus kémia 1+0
- 6. félév Szervesetlen és fémorganikus szintézis laborgyak. 0+5
 (szerkezetvizsgálati módszerek megismerésével)

Kötelezően választható tárgyak

- 7. félév Fémorganikus kémia II. 2+0
 Szerkezetvizsgálati módszerek gyak. 0+4
- 8. félév Szervesetlen és fémorganikus kémiai spec. gyak. 0+8
- 7.-8. félév Molekulaszerkezet-tan Szakirányú képzés 10+16

A továbbiakban két szerkezeti kémiai problémát kívánok röviden vázolni

I. A klaszterek szerkezete

A szerkezeti kémia – a közelmúltig – egyik leginkább vitatott kérdése a klaszter-szerkezet értelmezése. D. M. P. Mingos és követői behatóan foglalkoztak az átmenetifém-klaszterek szerkezetével, elsősorban a TEC (Total Electron Count, összes elektronszám) és a szerkezet közötti kapcsolatot vizsgálták [2]. Az eredmény az egységes sztereokémiai szemlélet kialakítása szempontjából lesúlytó, mivel olyan félreértéshez vezetett, hogy az átmenetifém-klaszterek szerkezete nem értelmezhető egységes szemlélet alapján. Különösen feltűnő, hogy e kísérletek során lemondtak a p-mező elemek klasztereinek és a d-mező klasztereinek egységes szerkezeti és elméleti kémiai értelmezésének lehetőségéről annak ellenére, hogy a Wade-szabályból indultak ki.

Kenneth Wade 1971-ben a borán és karborán klaszterek szerkezetének molekulapálya-elméleti értelmezése során döntő megállapításra jutott azzal, hogy vizsgálat tárgyává tette a klaszter vázának elektronpopulációját. K. Wade azzal a céllal foglalkozott a closo-boránok MO leírásával, hogy tisztázza miért nem lehetséges neutrális closo-boránokat előállítani. Vizsgálatait az oktaéderes szerkezetű stabilis $B_6H_6^{2-}$ klaszter-anionnal kezdte. A 6 B-atom AO-jai ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) lineáris kombinációja révén a váz kialakuló hét kötőpályájának betöltöttsége eredményezi, véleménye szerint, a closo-klaszter stabilitását. Kiterjesztve az LCAO-módszer alkalmazását különböző tagszámú closo-klaszterekre bizonyítást nyert, hogy n-tagú váz esetében $(n+1)$ vázalkotó elektronpár eredményezi a szerkezetstabilitást. A terminális H-ligandumok n-számú kötőpálya telítettségét igénylik, a lazítópályák betöltetlenek. K. Wade kiterjesztette vizsgálatait nido- és arachno- boránokra is. Bizonyította, hogy nido-szerkezetű B_nH_{n+4} összetételű klaszterek esetén n-tagú váz-nak $(n+2)$ elektronpár, míg a B_nH_{n+6} összetételű arachno szerkezeteknél n-tagú váznál $(n+3)$ elektronpár eredményezi a szerkezet kialakulását.

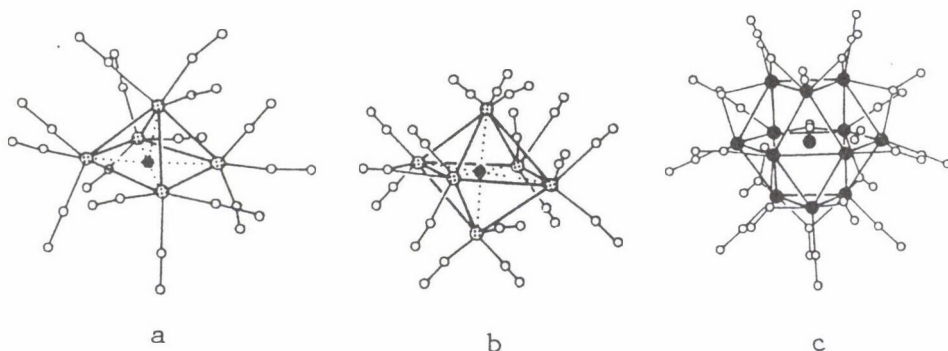
K. Wade munkásságának felbecsülhetetlen értéke, hogy az elméleti vizsgálatokat a korábban már nagymennyiségben szintetizált és ismert szerkezetű heteronukleáris klaszterekre is kiterjesztette beleértve a d-mező- és f-mezőbeli elemeket is. K. Wade által alkotott, bármilyen összetételű és szekezetű homo-, illetve heteronukleáris klaszterre érvényes szabály tehát általános érvényű, mely Wade nyomán Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory, PSEPT-elmélet [3] elnevezéssel vált ismertté. Egyszerűség kedvéért, idő hiányában, bemutatom a closo-klaszterekre való alkalmazását (1. táblázat). A táblázatban lévő példák szemléltetik, hogy tetszőleges vázépítő-fragmensek esetén a váz $(n+1)$ elektronpár populációja (utóbbi számítását illetően lásd [3]) hasonló vázszerkezethez vezet.

1. táblázat
Azonos alapszerkezetű closo-klaszterek
Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory, PSEPT

Closo-szerkezetek, n tag $\rightarrow (n+1)$ elektronpár

oktaéderes váz	$B_6H_6^{2-}$, $B_4C_2H_6$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, $TlSn_9^{3-}$, SB_9H_9 , $Os_6(CO)_{18}^{2-}$, $(CMe)(CH)(BH)\{Fe(CO)_3\}_3$
ikosaéderes váz	$B_{12}H_{12}^{2-}$, $HNB_{11}H_{11}$, $NB_{11}H_{11}^-$, $B_{11}H_{11}Ge^{2-}$, $B_{10}H_{12}(SMc_2)_2$, $CPB_{10}H_{11}$
trig. bip. váz	$B_5H_5^{2-}$, Sn_5^{2-} , Pb_5^{2-} , Bi_5^{3+} , $(CpCo)_3(BPh)(PPh)$

Speciális vonás a d-mező elemei alkotta klasztereknél az endo-pozíciójú atom. A PSEPT értelmében az endo-pozíciójú atom a klaszter központi atomjaként a váz elektron-populációjához minden vegyértékelektronjával járul hozzá, de nem számítandó a vázépitő tagok közé (1. ábra). Kisebb tagszámú klasztereknél endo-pozícióba a 2. periódus elemei kerülhetnek, míg a nagytagszámú klasztereknél maga a vázépitő elem is kerülhet endo-pozícióba, és ez utóbbi jelenség nem tekinthető egyes átmene-tifém-klaszterek különleges esetének.



1. ábra. Endo-szerkezetű átmene-tifém-carbido-karbonil klaszterek: (a) $FeC(CO)_{15}$,
(b) $Ru_6C(CO)_{17}$, illetve vázépitőelemet tartalmazó endo-klaszter:
(c) $[Rh_{13}(CO)_{24}H_2]^{2-}$

Összefoglalóan, a Wade-féle elmélet jelentősége, hogy a sztereokémia egységes elméleti alapját nyújtja. Emellett azonban nem hanyagolható el annak jelentősége sem, hogy lehetőséget kínál a klaszterszintézis tervezésére, nemcsak azok összetétele, hanem a klaszterszerkezet vonatkozásában is.

II. Kötéshosszak becslése

Közismert, hogy VSEPR elmélet alapján a vegyértékelektronpárok száma nyomán preferált szerkezetek vezethetők le, melyek torzulására a nemkötő elektronpárok, illetve a különböző térszögigényű kötőelektronpárok, a delokalizációs effektusok, az elektronhiányos molekulák többcentrumú kötéseinek befolyását figyelembe véve lehet következtetni. Az átmenetifémeknél emellett a Jahn-Teller hatás okozta szimmetriaváltozásra kell tekintettel lennünk. Végülis a preferált szerkezetek torzulása tekintetében meglehetősen egyoldalúan, általában a kötésszögek változása az a paraméter melyet figyelemmel kísérünk. Holott teljes képet a molekulaszervezetről még a kis molekuláknál is csak akkor kaphatunk, ha emellett a kötéshosszak változása vonatkozásában is van megfelelő információnk. R. J. Gillespie és munkatársai is már utaltak arra, hogy pl. a nemkötő elektronpárhoz cisz-pozícióban lévő kötéshosszak megnyúlnak. Ilymódon könnyen lehetett igazolni, hogy a sokat vizsgált és a komplex kémiában emlegetett transzlabilizáló-hatás tulajdonképpen sztereokémiai cisz-hatás ami egyértelműen következik a VSEPR következetes alkalmazásából [4]. Alapvető sztereokémiai probléma tehát, hogy a kötéshosszak számítására vonatkozó függvények – mint például a Pauling-Huggins-, a Schomaker-Stevenson-, illetve a Blom-Haaland-féle – [5] alkalmazhatósága kiterjeszthető-e az ismert vegyületek nagy többségét alkotó d-mező elemeinek vegyületeire.

Mielőtt megindítottuk volna a kötéshosszak becslésének ilyen irányú vizsgálatára vonatkozó tanulmányainkat célszerűnek tartottuk annak felmérését, hogy a szilárdfázisú szerkezetmeghatározás révén kialakított CSD-adatbázis (lásd: International Union of Chrystallography "International Tables for Chrystallography" c. kiadvány, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1992) mennyire alkalmas a gázfázisú molekulák, illetve az oldott állapotban kialakuló komplexek szerkezeti paramétereinek megítélésére, különös tekintettel a kötéshosszakra. Úgy találtuk, hogy a szilárdfázisú intramolekuláris atomtávolságok, kötéshosszak akkor nyújtanak hasznos információt, ha az adott koordinációban a ligandumok pozíciói egyenértékűek. Példaképpen a CSD adatbázis szerint:

$\text{Cu}^{\text{I-III}}\text{-NR}_3$, kötéshossz 34 X-diffrakciós adata 6-os koordinációban 23,7 pm szórást mutat, nyilvánvalóan a Jahn-Teller hatás miatt (d^9 konfiguráció)

Mo-CH_3 esetében a szórás 10,7 pm (15 mérés, eltérő koordináció, II-III-IV ox.sz.)

$\text{Fe}^{\text{II,III}}\text{-h}^2\text{-CR}_2\text{CR}_2$ esetében az eltérés 22,1 pm (8 mérés, különböző koordináció)
De például:

$\text{Au}^{\text{III}}\text{-Cl}$ esetén az eltérés 1,4 pm (ks d^8 , 4-es koordináció, planáris szekezet, egyenértékű pozíciók, 36 mérési adat közötti max. eltérés)

$\text{Rh}^{\text{III}}\text{-I}$ esetén 2,6 pm eltérés (ns d^5 , Jahn-Teller torzulás nem várható, koordináció: 6)

L. Pauling kötéselméleti alapgondolata alapján egy adott A-B kötés erőssége két paraméter függvénye a kötést alkotó atomok ΔEN -nak és a ΣEN -nak. A kötéserősség és a kötэшossz közötti korreláció értelmében:

$$\Delta_{\text{A-B}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - c |\text{EN}_{\text{A}} + \text{EN}_{\text{B}}| |\text{EN}_{\text{A}} - \text{EN}_{\text{B}}|, \quad (1)$$

ahol EN a Pauling-féle, illetve az átmenetifémek esetén az azzal összhangba hozott L.C. Allen által javasolt EN [6].

Az 1. egyenlet átalakításával

$$\Delta_{\text{A-B}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - c |\text{EN}_{\text{A}}^2 - \text{EN}_{\text{B}}^2|. \quad (2)$$

Számításaink szerint $c = 1,6$ iterációs faktor mellett az ily módon módosított Pauling-Huggins-féle egyenlettel közel száz molekula esetében - a p-, d-, és f-mezőbeli központi atomú molekuláknál egyaránt - $\pm 0,03$ pm szórással határozható meg a kötэшossz.

Ezen eredmények előrevetik, hogy a kötэшossz számításának a korlátozása a p-mező elemeire egyrészt indokolatlan, másrészt tulajdonképpen logikátlan.

Összefoglalás

A szerző áttekinti a fémorganikus és klaszter kémia önálló diszciplinaként való térnyerését az egyetemi alapképzésben. Ezen túlmenően a sztereo-kémia eddig nyitott kérdéséről, a kovalens kötэшosszak számításának lehetőségéről átmenetifémek vegyületeinek esetében végzett vizsgálatairól számol be.

Figyelembe véve, hogy egy adott kötés erőssége a szóbanforgó atomok elektronegativitása különbségének és összegének egyaránt függvénye, szerző módosította a Pauling-Huggins féle egyenletet és javaslatot tett a kötэшosszak számítására vonatkozó összefüggés bevezetésére.

Summary

A review is given over the role of organometallic and cluster chemistry as independent disciplines in the undergraduate education. Moreover, an account is given over the unresolved problem of stereochemistry, namely, over the prediction of bond distances

in the compounds of transition metals. Taking into consideration that the bond energy depends on both the difference and sum of the electronegativities of corresponding atoms, the author has modified the original Pauling-Huggins equation resulting in a new method for the calculation of bond lengths.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondunk az OTKA I/7 (T 016204 ny.sz.) keretében kapott támogatásért.

Irodalom

1. Comprehensive Organometallic Chemistry II. A Review of the Literature 1982-1994. Editors-in-chief: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson. Vol. 1-14. Pergamon-Elsevier Science Ltd. 1995
2. **Mingos, D.M.P.**: Inorg. Chem. 24, 114 (1985); J. Chem. Soc. Soc. Chem. Commun. 1352 (1985)
Johnston, L., Mingos, D.M.P.: Inorg. Chem. 25, 1661 (1986)
Cotton, F.A., Wilkinson, G.: Advanced Inorganic Chemistry. 5th Edition. Wiley Interscience Publishers New York, 1988, P. 1068-1073.
3. Encyclopedia of Inorganic Chemistry (Editor-in-Chief: King, R.B.) John Wiley & Sons Chichester. Vol. 8 1994, p. 4339
4. **Csákvári B.**: Szerkezeti szervesetlen kémia a vegyértékelektronpár-taszítási elmélet alapján. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1976 (A kémia újabb eredményei 30. kötete)
5. **Blom, R., Haaland, A**: A modification of the Schomaker- Stevenson rule for prediction of single bond distance. J. Molec. Struct. 128, 21-27 (1985)
Pauling, L., Huggins, M.L.: Z. Krist. 87, 205 (1934)
Schomaker V., Stevenson, D.P.: J. Am. Chem. Soc., 63, 37 (1941)
6. **Allen, L.C.**: Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electron. J. Am. Chem. Soc. 111, 9003. (1989)

SZILATRÁNOK SZERKEZETVIZSGÁLATA*

HENCSEI PÁL

Budapesti Műszaki Egyetem, Szervetlen Kémia Tanszék,
Budapest, Gellért tér 4.

Bevezetés

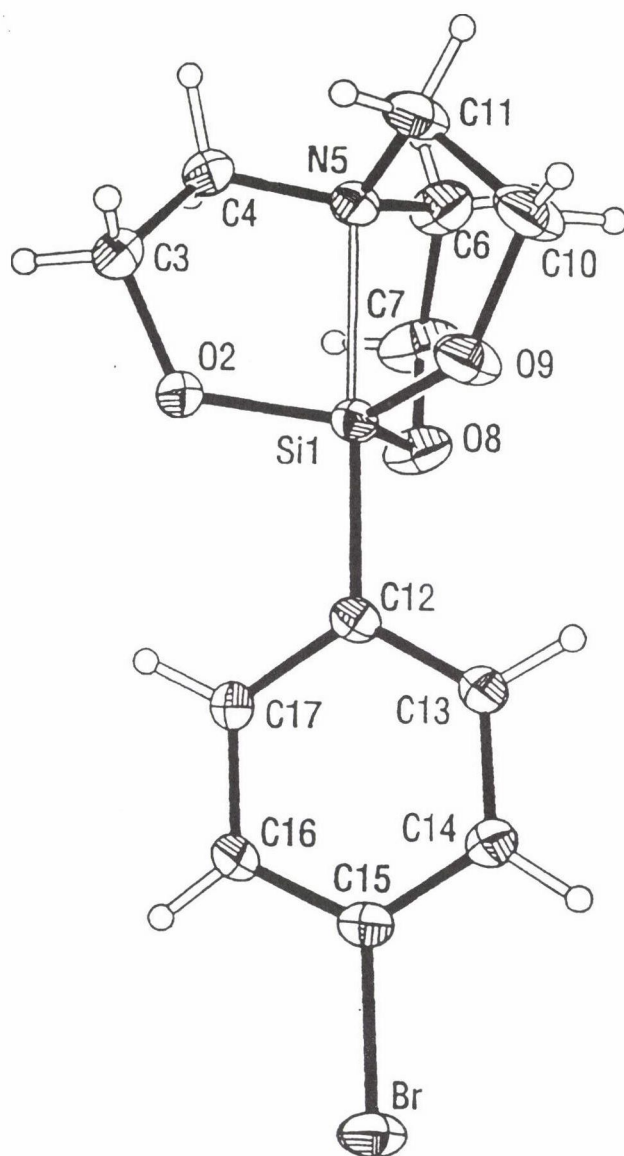
A szilatránokról 1961-ben jelent meg az első publikáció és azóta ez a vegyület-család a kutatók érdeklődésének középpontjában áll. Ezt az érdeklődést a szilatránok jellegzetes kötésszerkezete és változatos biológiai aktivitása magyarázza [1, 2]. Tanszékünkön a 70-es évek elején kezdtük el a szilatránokkal kapcsolatos kutatást és azóta eredményeinkről számos publikációban és előadásban számoltunk be. Ebben a dolgozatban röviden összefoglaljuk eddigi munkánkat és ismertetjük legújabb eredményeinket.

Szintézis

A szilatránok szerkezetének, valamint kémiai és biológiai tulajdonságainak tanulmányozása céljából mintegy 100 vegyületet állítottunk elő, amelyek közül kb. 40 származék leírása nem szerepelt az irodalomban. A vegyületeket az alábbi csoportosításba sorolhatjuk:

gyűrűben szubsztituátlan szilatránok:	$\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$
3,7,10-trimetilszilatránok:	$\text{RSi}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_3\text{N}$
szilatránonok:	$\text{RSi}(\text{OCOCH}_2)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$
karbaszilatránok	$\text{RSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$
pseudoszilatránok (dietanolamin származékok)	$\text{RR}'\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}''$

* Az előadás elhangzott az MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság 1996. május 8. ülésén.



1. ábra. A p-brómfenil-szilatrán molekulaszervezete -140 °C -on végzett röntgendiffrakciós mérés alapján

A vegyületek előállítására alacsony hőmérsékletű, félfolyamatos technológiát dolgoztunk ki, amelyet szabadalmaztattunk [3]. A módszer lényege, hogy a megfelelő triklór-szilánt alkohollal reagáltatva trietoxiszilánt állítottunk elő. A kapott oldatot – a trietoxi-szilán kipreparálása nélkül – trietanol-ammal reagáltattuk katalizátor jelenlétében megfelelő oldószerben. Ilyen körülmények között a keletkező etil-alkohol azeotrópként desztillációval eltávolítható és visszavezethető az első reakcióba, miközben a szilatrán termék kiválik az oldatból.

Fizikai-kémiai vizsgálatok

Az előállított vegyületek azonosítására és szerkezetük jellemzésére az alábbi módszereket használtuk: infravörös-, ultraibolya-, Raman- és NMR-spektroszkópia, tömegspektrometria, dielektrometria. Ezen vizsgálatok közül a dielektrometriai eredményeket emeljük ki. A szilatránok kísérleti, mért dipólusmomentuma nagy érték: 5-7 Debye, amely a datív $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ kötés kialakulásával, a nitrogénatom magányos elektronpárjának a szilíciumatom irányába való eltolódásával értelmezhető. Ezt a magyarázatot kötésmomentum számításokkal és különböző módszerekkel végzett kvantumkémiai számításokkal támasztottuk alá. Megállapítottuk, hogy a nitrogén- és szilíciumatom között mintegy 10%-os töltésettolódás lép fel, amely a jelentős dipólusmomentumot és a kialakuló $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ datív kötést okozza [4, 5].

Röntgendiffrakciós vizsgálatok

A szilatránok molekulaszervezetéről a legtöbb információt a röntgendiffrakciós vizsgálatok szolgáltatták. Eddig mintegy 120 különböző származék szerkezetét határozták meg és ezek közül Párkányi László és munkatársai 23 vegyület mérését végezték el. A 23 vegyület közül 19 különböző szilatrán származék, 3 germatrán, továbbá a trietanol-amin hidroklorid, amely szilatrán prekursornak tekinthető. Példaként bemutatjuk a legújabban meghatározott p-brómfenil-szilatrán szerkezetét [6] (lásd 1. ábra). A molekula érdekessége, hogy az eddig ismert szerkezetekkel ellentétben a nitrogénhez β -helyzetű szénatom mutat parciális rendezetlenséget ("order-disorder" formát), de ez a rendezetlenség alacsony hőmérsékleten (-140°C -on) végzett mérés során nem jelentkezett. A disorder jelleg az $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ távolságot nem befolyásolta, ami a szobahőmérsékleten, illetve a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén végzett mérés adataiból 2.139(2) és 2.132(1) Å-nek adódott. Ez a távolság megegyezik a γ -fenil-szilatránban meghatározott 2.132(4) Å értékkel [7], azaz a para-helyzetű brómatom hatása a szilatránváz geometriájára elhanyagolható.

Kvantumkémiiai számítások

A szilatránok molekulaszervezetének jobb megismerése, a geometriai és a különböző fizikai-kémiai adatok értelmezése céljából kvantumkémiiai számításokat végeztünk. Kezdetben CNDO/2 módszert használtunk, majd PM1 és AM3 számításokat végeztünk, végül ab initio módszert alkalmaztunk. Többek között az endo-exo szerkezetek energiaviszonyait, a potenciális energia változását, az elektroneloszlást, a geometriai adatok közötti összefüggéseket számoltuk a fluor-, klór-, metil- és hidrogénzilatrán molekulák esetén [8].

Inhibitor vizsgálatok

A szilatránok kémiai tulajdonságai közül a korróziós inhibitor hatásukat vizsgáltuk különböző körülmények között. Az inhibitor hatás szoros összefüggésben van a jellegzetes szilatrán szerkezettel. Minél erősebb az Si←N datív kötés és minél ellenállóbb a szilatrán gyűrű a hidrolízises hasítással szemben, annál gyengébb inhibitor hatást mutat a vegyület. Végeztünk vizsgálatokat savas közegben vas mintalemezeken, majd lúgos pH tartományban alumíniumon és alumínium ötvözeteken. A tömegváltozás mérésén kívül elektrokémiai módszereket (polarizációs görbék felvétele, impedancia mérések) és mikroszkópos vizsgálatokat is alkalmaztunk a vegyületek korróziós inhibitor hatékonyságának jellemzésére. Megállapítottuk, hogy kloridion tartalmú lúgos közegben a m-klór-fenoxi-szilatrán eredményesen használható az alumínium pitting korróziójának gátlására [9].

Biológiai hatásvizsgálatok

A szilatránok jellemző tulajdonsága változatos biológiai aktivitásuk. Többek között terméshozamfokozó hatást mutatnak számos mezőgazdasági haszonnövény (gabonafélék, kukorica, dohány stb.) esetén. Mi is vizsgáltuk néhány szilatrán származék hatását két őszi búza fajtán. Szilatrán tartalmú oldatokkal csávázott vetőmagvakkal kisparcellás (12 m²) és nagyparcellás (0,5 ha) kísérleteket végeztünk. Vizsgáltuk a főkalász hosszát, tömegét, a növény magasságát, a növényenkénti levélszámot, az ezermag tömeget. Az etoxi- és a m-klór-fenoxi-szilatrán 110 mg/dm³ koncentrációban 11-14% szemtermés növekedést mutatott [10]. Ezek a kedvező eredmények további kísérletek elvégzését indokolják.

Befejezésül megemlítiük, hogy az 1974-ben megjelent első publikációnk óta 70 cikkünk jelent meg ezen a területen, több mind 40 előadást tartottunk és további 40 egyéb munkánk (könyv, jegyzet, szabadalom, disszertáció, jelentés, ismeretterjesztő cikk, egyetemi szakdolgozat és diplomamunka stb.) készült a szilatránokkal kapcsolatban.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetet mond az OTKA 4098 számú pályázat által nyújtott támogatásért.

Összefoglalás

A szerző áttekintést nyújt a szilatránok szintézise, szerkezetkutatása, biológiai aktivitása, valamint a szerkezet-hatás összefüggés vizsgálata terén végzett munkájáról.

Summary

Results in the synthesis, stereochemistry, biological activity and structure-activity studies of silatranes are reviewed.

Irodalom

1. **M. G. Voronkov, V. M. Djakov**, Szilatrani, Izd. Nauka, Novoszibirszk, 1978
2. **P. Hencsel**, Szilatránok szerkezete és tulajdonságai, A kémia újabb eredményei (Szerk. Csákvári B.), Akadémiai Kiadó, Budapest, 69, 7-124 (1989)
3. **L. Blhátsi, P. Hencsel, I. Kovács, L. Kótal**, Magyar Szab. 210806 (1995).
4. **P. Hencsel, G. Csonka, Gy. Zsombok, É. Gergő**, Period. Polytechn. Chem. Eng., 27, 263 (1983)
5. **P. Hencsel, L. Ambrus, R. Farkas, L. Morvai, L. Szakács, M. Gál**, Acta Chim. Hung., 126, 145 (1989).
6. **L. Párkányi, Cs. Kertész, L. Blhátsi, P. Hencsel**, J. Mol. Struct., leadva
7. **L. Párkányi, J. Nagy, K. Simon, J. Organomet. Chem.**, 101, 11 (1975)
8. **G. I. Csonka, P. Hencsel**, J. Comput. Chem., 17, 767 (1996).
9. **I. Felhősi, E. Kálmán, P. Hencsel, L. Blhátsi, E. Lichtenberger**, Proc. 8th European Symp. on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. N. 10, 1995. p. 881
10. **L. Blhátsi, P. Hencsel, L. Kótal, G. Rípka**, Növényvédelem, 28, 180 (1992)

A FÉM-KARBONILOKTÓL A FINOMKÉMIAI SZINTÉZISEKIG*

TŐRÖS SZILÁRD*

Veszprémi Egyetem Szerves Kémiai Tanszék
8200. Veszprém Pf. 158.

Mindenek előtt szeretném megköszönni azt a lehetőséget, hogy ezen az ünnepi emlékülésen előadást tarthatok. A mai előadásokat általában az "Alapító Atyák" tartják. Én nem vagyok alapító, csak később kapcsolódtam be állandó tagként a munkabizottság munkájába, de ez a 20 év már teljesen az aktív időszakomra esett. Az előadásom címét megváltoztattam**, talán ez a cím jobban kifejezi azt, amiről a következő 25 percben beszélni fogok.

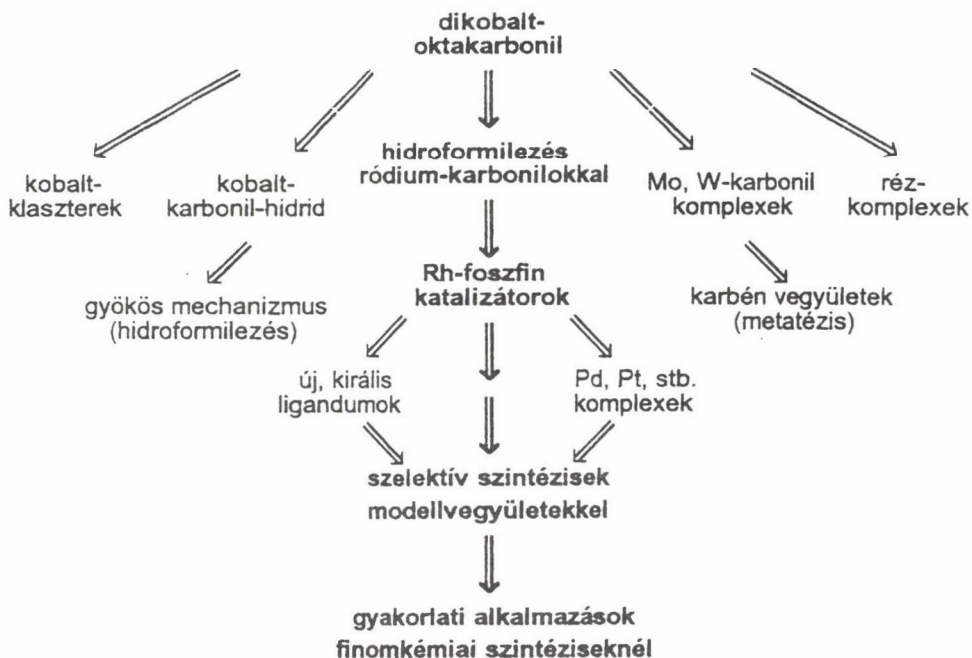
A tanszékünk kutatása interdiszciplináris területre esik. A fémorganikus munkáink szorosan kapcsolódnak a koordinációs kémiához. Nagyon sok reakciókinetikai mérést végzünk. A fémorganikus vegyületeket általában katalizátorként alkalmazzuk, és a vizsgált reakciók természetesen a szerves kémia területére esnek. A kollégák ennek megfelelően az akadémia különböző munkabizottságainak tagjai.

Egy ilyen szerteágazó területen aktivitást kifejtő tanszék 20 éves munkáját** egy 25 perces előadásban összefoglalni - lehetetlen vállalkozás. Ezért én azt a módszert választottam, hogy az előadásom elején röviden vázolom a Markó László akadémikus nevével fémjelzett iskola főbb kutatási elágazásait (1. ábra), majd a saját kutatási eredményeink közül – teljesen szubjektív alapon válogatva – bemutatok néhányat.

A történeti gyökerekhez tartozik, hogy Markó professzor úr kutatásai alapján Péten, a hatvanas években építettek egy kobalt-karbonilos technológián alapuló hidrofórmilező kísérleti üzemet. Ez alapozta meg a tanszékünk későbbi alapkutatásainak is egy részét. A kísérleti üzemben nyersanyagként használt termikus krakkbenzin jelentős mennyiségűként tartalmazott, ez vezetett a kéntartalmú kobalt-klaszterek kutatásához.

* A közlemény a Magyar Tudományos Akadémia Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottsága 20 éves megalakulásának alkalmából 1996. május 28-án tartott ünnepélyes emlékülésen elhangzott előadás alapján készült.

** A felkéréskor szerepelt eredeti cím: "A VE Szerves Kémiai Tanszékének fémorganikus kémiai kutatásai az elmúlt 20 évben"



1. ábra

A klaszterkémiiai kutatásokat korábban Pályi Gyula, Víziné Orosz Anna [1], jelenleg Vastag Sándor [2] folytatja. Ungváry Ferenc, Sisak Attila és munkatársaik a kobalt katalizált hidroformilezés részlépéseit vizsgálták. Többek között megállapították, hogy a mechnizmus nem azonos a tisztán alifás, illetve az alifás-aromás olefinek esetében, de mindkét esetben a gyökök illetve gyökpárok jelentős szerepet játszanak a reakciók mechanizmusában [1].

A kollégák más fémkarbonil vegyületeket is vizsgáltak. Így Bencze Lajos a Mo és W-vegyületek metatézis reakciókban kifejtett katalitikus tulajdonságait kezdte tanulmányozni. Megállapította, hogy az olefinek metatézise karbénos mechanizmussal írható le, és az elektrofil karbénok iniciálják a reakciót. Munkatársaival a metatézisreakció részlépéseinek számítógépes modellezését végzi [3].

Speier Gábor érdeklődése a rézkomplexek és az oxidációs reakciók felé fordult. Tulajdonképpen a réztartalmú dioxigenáz-enzimek modellezésével kezdett foglalkozni. Munkatársaival előállította a triptofán-, a pirokatechin- és a kvercetin-dioxigenáz enzim-rendszerek feltételezhető köztitermékeinek rézkomplexeit, és ezek szerkezetét, valamint oxidációs reakciókban kifejtett katalitikus sajátságait tanulmányozták [4].

Heptén-1 hidroformilezése Rh₄(CO)₁₂-al:

$$\frac{d(\text{aldehid})}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{heptén-1}]^0 [\text{Rh}] [\text{p}_{\text{H}_2}] [\text{p}_{\text{CO}}]^{-1}$$

Ciklohexén hidroformilezése Rh₄(CO)₁₂-al:

$$\frac{d(\text{aldehid})}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{ciklohexén}] [\text{Rh}]^{1/4} [\text{p}_{\text{H}_2}]^{1/2} [\text{p}_{\text{CO}}]^0$$

Ciklohexén hidroformilezése Rh₆(CO)₁₆-al:

$$\frac{d(\text{aldehid})}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{ciklohexén}] [\text{Rh}]^{1/6} [\text{p}_{\text{H}_2}]^? [\text{p}_{\text{CO}}]^?$$

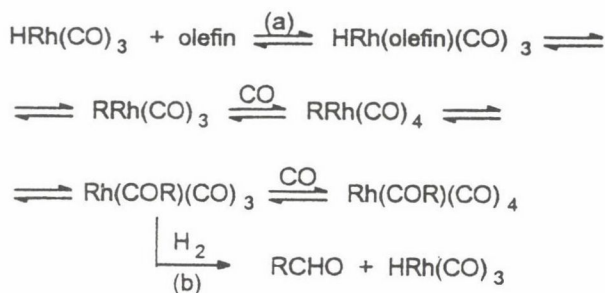
2. ábra

Heil Bálint a ródiumkarbonil klaszterekkel végzett hidroformilezést vizsgálta. Ezen a ponton kapcsolódtam be a kutatásokba. Munkánk során megállapítottuk, hogy a Rh₄(CO)₁₂ és Rh₆(CO)₁₆ vegyületekkel végzett hidroformilezés során a meghatározó intermedier a trikarbonil ródium hidrid. A heptén-1 és a ciklohexén hidroformilezése más mechanizmus szerint játszódik le [5], és a kinetikai egyenlet is más (2. ábra).

A heptén-1 esetén a katalizátorból egy stabil acil-származék képződik és ennek a hidrogénnel való reakciója (b) a sebességmeghatározó lépés. A ciklohexén esetén viszont az olefinnel való addíció (a) a sebességmeghatározó (3. ábra).

Ezt követően különböző ródium-foszfin katalizátorrendszereket vizsgáltunk - elsősorban ketonredukciókra. A különböző szelektív szintéziseket először egyszerű modellvegyületeken teszteltük, majd rátértünk a gyakorlati alkalmazásokra. A 4. ábrán a legfontosabb ródium-foszfin katalizátorrendszereket tüntettem fel.

A homogénkatalitikus szintézisek fejlődéséhez nagy lendületet adott az általában csak "Wilkinson-komplex"-ként nevezett két vegyület felfedezése. Ezen ródium-foszfin komplexek az olefinek hidrogénezésén és a hidroformilezésen kívül számos más kémiai reakcióban is aktívnak bizonyultak, de a ketonok redukciójára nem voltak alkalmasak. Ezen utóbbi reakcióhoz a kutatók általában a kipreparált, ionos ródium-foszfin komplexeket használták, de nem túl nagy sikerrel. Ugyanakkor a C=C kettős kötést tartalmazó vegyületek aszimmetrikus hidrogénezését nagymértékben elősegítette az a felismerés, hogy a ródium-foszfin katalizátorrendszereket "in situ", azaz közvetlenül a reakcióelegyben is elő lehet állítani. Ez a módszer lehetővé tette, hogy a katalizátor foszfin komponensét alkalmasan megválasztott optikailag aktív foszfinra cseréljék.



3. ábra

A hetvenes években egy igen széleskörű nemzetközi verseny bontakozott ki az egyre újabb, hatékony királis ligandumok előállítására. Az 5. ábrán az optikailag aktív foszfinok közül mutatok be néhányat.

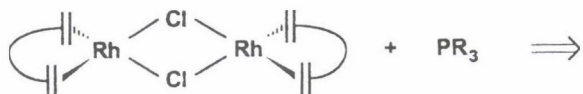
Saját kutatásaink során a ketonok hidrogénezésére nem ionos komplexeket, hanem az előbb említett "in situ" rendszereket vizsgáltuk, és megállapítottuk, hogy ugyanazon optikailag aktív foszfin - pl: a BMPP, vagy a DIOP - esetében lényegesen nagyobb optikai hozamot érhetünk el ily módon (1. táblázat), de az aril típusú foszfint tartalmazó katalizátorok aktivitása nem volt kielégítő [6].

Az aktivitás fokozására irányultak azon kísérleteink, melyek során a DIOP-tartalmú rendszereket optikailag inaktív adalékokkal módosítottuk. Eközben több alkalommal a termék enantiomer-összetételének drasztikus megváltozását tapasztaltuk. Ha pl.

Wilkinson komplex:



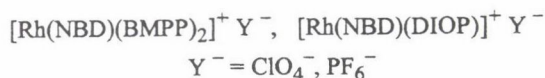
"in situ" Rh kat.:



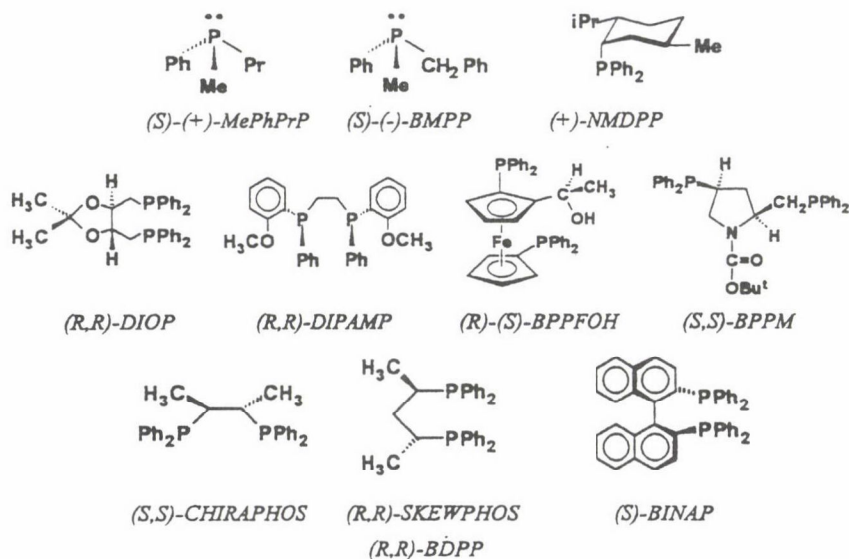
$\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{PBU}_3, \text{ stb.} \quad \text{/optikailag inaktív/}$

$= \text{BMPP, DIOP, stb.} \quad \text{/optikailag aktív/}$

ionos komplexek:



4. ábra



5. ábra

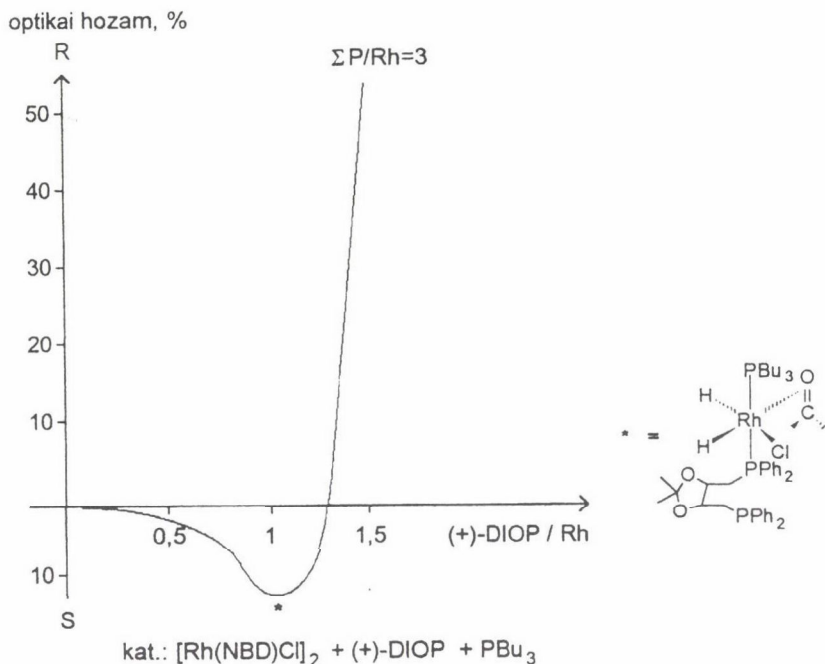
S P/Rh = 3 mólarányánál a DIOP-ot fokozatosan bázikus, akirális monofoszfinnal helyettesítjük, a reakciósebesség növekedése mellett a 6. ábrán látható módon "konfiguráció-váltás"-t tapasztalunk. A jelenség az eredetileg *cisz*-Rh(DIOP)Cl(S)₂ formában jelenlévő komplexnek *transz*-Rh(DIOP)(PR₃)H₂Cl(S) származékká váló átalakulásával magyarázható, mely utóbbi vegyületben a DIOP egyfogú ligandumként szerepel.

1. táblázat

Acetofenon enantioszelektív hidrogénezése "in situ" ródium-foszfin katalizátorokkal

katalizátor	P : Rh	konfiguráció	opt. hozam, %
[Rh(NBD)Cl] ₂ + (+)-DIOP	2 : 1	R-(+)	51
[Rh(NBD)Cl] ₂ + (+)-DIOP	3 : 1	R-(+)	54
[Rh(NBD)((+)-DIOP)] ⁺ ClO ₄ ⁻	2 : 1	S-(-)	2.8
[Rh(NBD)Cl] ₂ + (S)-BMPP	2 : 1	S-(-)	28
[Rh(NBD)Cl] ₂ + (S)-BMPP	3 : 1	S-(-)	37
[Rh(NBD)((S)-BMPP) ₂] ⁺ ClO ₄ ⁻	2 : 1	S-(-)	2.5

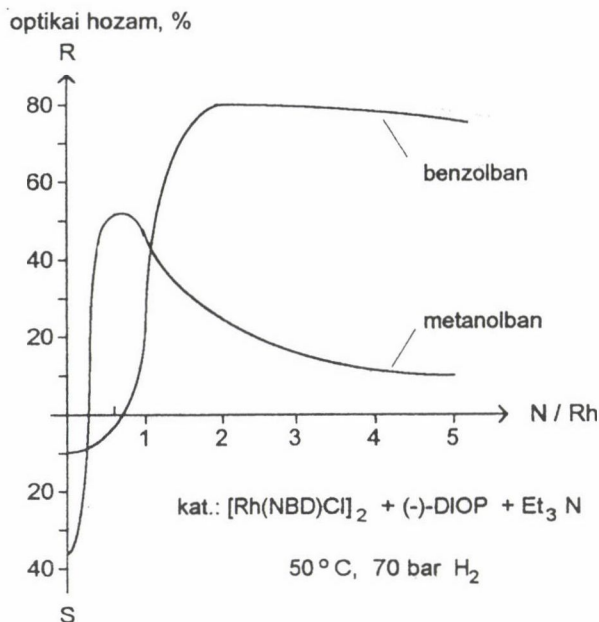
NBD = 2,5-norbornadién, metanol, 50 °C, 1 bar H₂



6. ábra

Hasonlóképpen a katalizátor aktivitásának növekedését és a kedvezményezett enantiomer megváltozását tapasztaltuk azokban az esetekben is, amikor módosító adalékként egyéb bázisokat, így például tercier aminokat adtunk a ródium-foszfin katalizátorokhoz. Metanolban, különböző $\text{Et}_3\text{N}/\text{Rh}$ mólarányánál végezve az acetofenon hidrogénezését, a keletkező a-fenil-etanol enantiomer-összetétele a 7. ábrán látható módon maximumon halad át, majd az optikai hozam lecsökken. Ha a reakciót benzolban végezzük, az optikai hozam maximuma lényegesen magasabb érték, és a Et_3N mennyiségének növelése sem okoz drasztikus csökkenést [7].

A reakciók mechanizmusának megértése céljából a rendszerünket behatóan vizsgáltuk (CD-spektroszkópia, ^1H -NMR és hőmérsékletfüggő ^{31}P -NMR-spektroszkópia, vezetőképesség-mérés, stb.) és megállapítottuk, hogy a 8. ábrán látható komplexek, ill. egyensúlyok játszanak meghatározó szerepet. A részletek ismertetésétől ezúton eltekintek, csak azt említem meg, hogy a főleg kovalens kloro-komplexet tartalmazó "in situ" rendszerből HCl -eliminációval, az ionos dihidridokomplexekből deprotonálással monohidridródium-származékokhoz (J-K) jutunk, és ezek biztosítják a nagy enantioszelektivitást. Benzolban az enantioszelektivitást lerontó alkoholát-komplex képződése visszazorol.

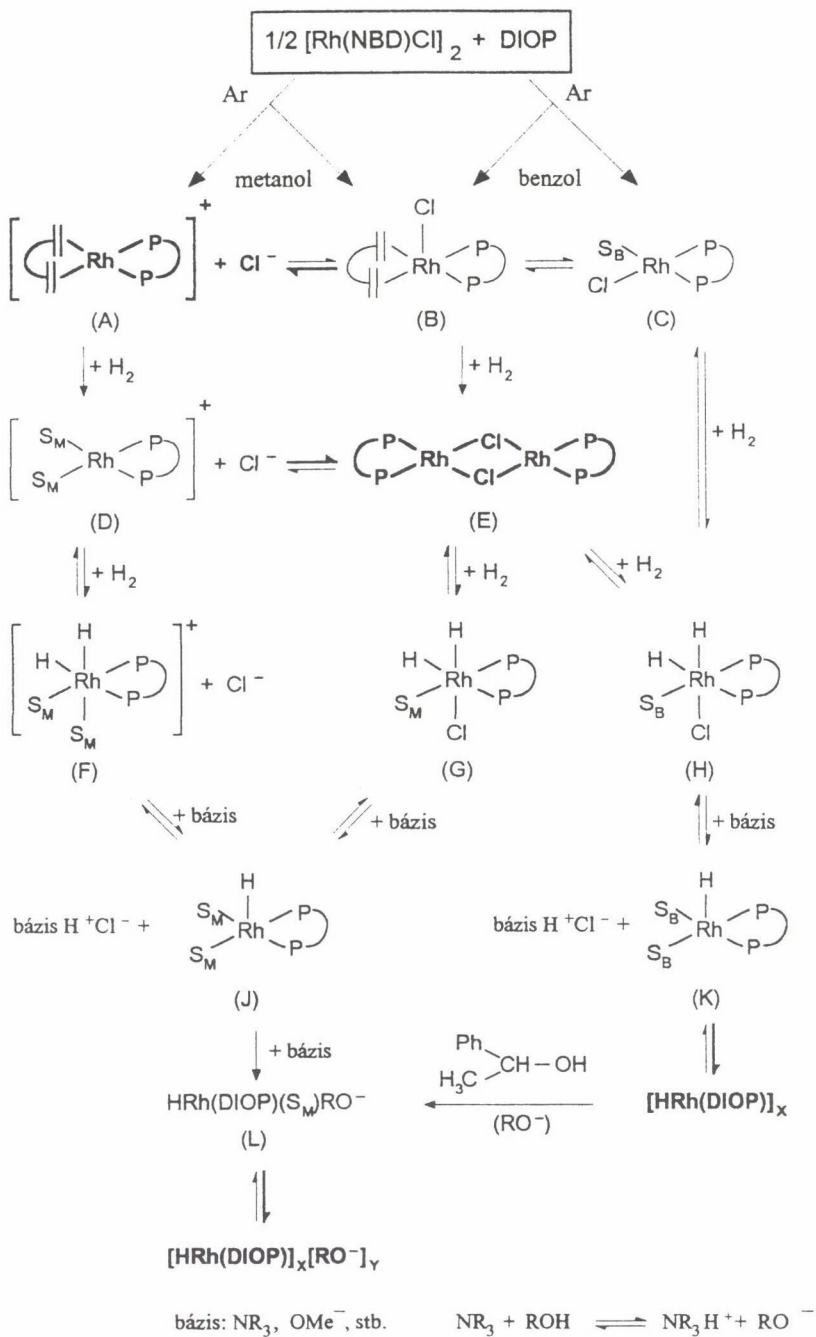


7. ábra

Az egyszerűbb modellvegyületek hidrogénezése során elért kedvező eredmények birtokában célul tűztük ki a potenciálisan biológiailag aktív aminoalkoholok előállítását. Az a-N,N-dialkil-amino-aril ketonok $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2 + \text{DIOP}$ katalizátorral történő enantioszelektív hidrogénezése révén 87 - 95 %-os optikai tisztaságú amino-alkoholokat sikerült előállítani (2. táblázat). Az aminoketonok Et_3N adalék nélkül is megfelelő sebességgel redukálhatók, tehát a szubsztrátum a katalizátort módosító sósav-akceptor szerepét is betölti [8].

Az a felismerésünk, hogy a monohidrido- és a dihidrido-ródium-foszfín komplexek eltérő katalitikus sajátságúak, általános érvényűnek bizonyult, így segítségével a katalitikus rendszereinknek nemcsak az enantioszelektivitását, hanem azok regio- és sztereoszelektivitását is szinte tetszés szerint változtathattuk [9]. A ciklikus ketonok sztereoszelektív hidrogénezésére irányuló kísérleteink közül néhány eredményét a 3. táblázatban foglaltam össze.

A 4-t-Bu-ciklohexanon hidrogénezése során a PPh_3 -tartalmú katalizátor amin-adalékkal lényegesen módosítható, a rendszer aktivitása megnő és a cisz alkohol képződése válik kedvezményezetté. Ezzel ellentétben PBu_3 alkalmazásakor minden esetben elsősorban a transz alkohol-izomer képződik, függetlenül attól, hogy Et_3N adalékot



8. ábra

2. táblázat

(N,N-dialkilamino)alkil-aril-ke-tonok enantioszelektív hidrogénezése

keton	Et ₃ N/Rh	kémiai hozam, %	optikai hozam, %
α -NEt ₂ -acetofenon	-	70	(+) 93
α -NEt ₂ -acetofenon	5	63	(+) 91
α -N(nBu) ₂ -acetofenon	-	52	(+) 90
α -N(CH ₂) ₅ -acetofenon	-	19	(+) 88
α -NEt ₂ -p-Me-acetofenon	-	68	(+) 91
α -NEt ₂ -p-Et-acetofenon	-	39	(+) 90
α -NEt ₂ -p-iPr-acetofenon	-	29	(+) 87
α -NEt ₂ -2-acetonafton	-	93	(+) 95
α -NEt ₂ -propiofenon	-	3	-
β -NEt ₂ -propiofenon	-	β -elimináció	
β -N(CH ₂) ₅ -propiofenon	-	β -elimináció	
p-NMe ₂ -acetofenon	-	0	-
p-NMe ₂ -acetofenon	5	0	-

kat.: [Rh(NBD)Cl]₂ + (+)-DIOP /Rh:P=1:2,2/; 50 °C, 70 bar H₂, benzol

adtunk-e a katalizátorhoz, vagy sem. Érdekes viszont megfigyelnünk, hogy a HRh(PPh₃)₄ komplexhez hasonlóan a HRh(PBu₃)₄ katalizátor alkalmazásakor is a cisz alkohol keletkezik túlsúlyban, bár az utóbbi esetben igen kis reakciósebességgel.

Az N-iPr-nortropinon hidrogénezésére irányuló kísérletek adataiból viszont az látható, hogy a Et₃N jelenlétének nincs lényeges szerepe. Az aromás foszfin-tartalmú rendszerrel külön bázis adalék nélkül is hidrogénezhetünk, hiszen ez esetben az adalék sósav-akceptor funkcióját maga a szubsztrátum úgyis betölti, a PBu₃-hoz képest pedig a Et₃N nem elég erős bázis.

A 4-t-butil-ciklohexanon hidrogénezése példáján azt szeretném bemutatni, hogy a foszfin komponens - és a hozzá tartozó megfelelő bázis-adalék - alkalmas megválasztásával jelentősen tudjuk befolyásolni a keletkező cisz/transz alkoholizomerek arányát (9. ábra). (Itt jegyzem meg, hogy nagyobb bázicitású adalékkal a PBu₃-tartalmú katalizátor a tropinonok hidrogénezésekor is módosítható.)

3. táblázat

Ciklikus ketonok sztereoselektív hidrogénezése

Katalizátor	Rh : P : N	hozam: %	alkohol izomerek cisz/ α , % transz/ β , %	
<i>4-t-Bu-ciklohexanon</i>				
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PPh ₃	1 : 3,2	2	28	72
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PPh ₃ + Et ₃ N	1 : 3,2 : 5	95	73	27
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PBu ₃	1 : 2,2	99	10	90
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PBu ₃ + Et ₃ N	1 : 2,2 : 5	98	10	90
HRh(PPh ₃) ₄ *	1 : 4	90	80	20
HRh(PBu ₃) ₄	1 : 4	2	63	37
<i>N-iPr-nortropinon</i>				
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PPh ₃	1 : 3,2	84	98	2
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PPh ₃ + Et ₃ N	1 : 3,2 : 5	96	98	2
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PBu ₃	1 : 2,2	59	12	88
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PBu ₃ + Et ₃ N	1 : 2,2 : 5	71	16	84

50 °C, 1 bar H₂, 6 óra, benzol:metanol = 3:7, * = 1:1

4-t-Bu-ciklohexanon hidrogénezése

bázis-adalék foszfin	Et ₃ N NaOMe KOtBu KOH				
	bázikusság cisz alkohol izomer aránya, %				
PPh ₃	(28,5)	72,7			
PiPrPh ₂	10,3	32,9	68,1		
PBu ₃	9,2	9,5	25,1	50,8	65,6

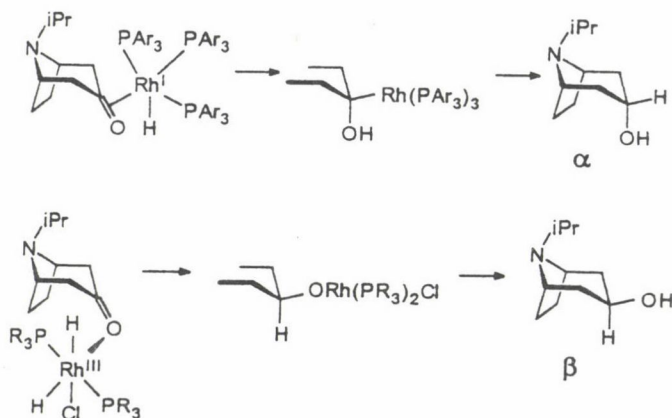
bázikusság

9. ábra

Munkánk további szakaszában a legkülönbözőbb szubsztituenseket tartalmazó tropinonokat hidrogéneztek sikerrel, és az előbb tárgyalt elvek alapján az a : b alkohol-izomerek arányát igen tág határok között (98:2 - 6:94 %) változtathattuk [10]. Választásunk azért esett a tropánvázás vegületek családjára, mert ezen vegyületek hidrogénezése révén biológiaiaktív intermedierekhez juthatunk, hiszen a már ismert alkaloida származékok közül is jó néhány (pl: hiosciamin, atropin, szkopolamin, kokain) tropánvázás alkohol-izomerek észterezésével állítható elő.

Arra a kérdésre, hogy mi az oka annak, hogy a dihidrido komplex a termodinamikailag stabilabb transz ill. b-származékot eredményezi, a monohidrido vegyület esetén pedig az a vagy cisz izomer képződik, a választ a ródium-keton kölcsönhatás jellegében kell keresnünk (10. ábra). A monohidrido komplexekben a ródium elektron-dús, oxidációs száma egy. A karbonilcsoport ilyenkor s-donor és p-akceptor funkciójú, tehát a kötés p-karakterű. A p-kötés esetén a ródium koordinációja a karbonilcsoportra elvileg történhet alulról vagy felülről, de könnyen belátható, hogy szterikus okok miatt a támadás iránya egyértelmű. Ezzel ellentétben a dihidrido-ródium vegyületekben a 3-as oxidációs számú ródium elektronban szegény, a karbonil ligandum csak s-donor szerepet tölt be, és így az oxigén magános párja irányából egy datív kötés keletkezik. A hidrogén-átadás után mindkét esetben a nagy ródium-foszfin csoport ekvatoriális helyzetet foglal el, és ez szükségképpen vezet az adott alkohol-izomer képződéséhez.

Az "in situ" ródium-foszfin rendszerek katalitikus sajátosságait hidroformilezési reakciók kapcsán is megvizsgáltuk. Modellvegyületként először a metakrilsav-metil-észtert [11] választottuk. Amin-adalék hatására "látványos" regioszelektivitás változást ezúttal a PBU₃-tartalmú katalizátor esetében tapasztaltunk (4. táblázat).



10. ábra

4. táblázat

Metil-metakrilát hidroformilezése

katalizátor	konverzió, %	R _s , %
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PPh ₃	80	34
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PPh ₃ + Et ₃ N	84	27
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PPh ₃ + (c-Hex) ₂ EtN	79	24
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PBu ₃	58	82
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PBu ₃ + Et ₃ N	75	28
[Rh(NBD)Cl] ₂ + PBu ₃ + (c-Hex) ₂ EtN	76	26

100 °C, 15 bar CO:H₂ = 1:1; Rh:P:N = 1:2:15

R_s = metil-β-formil-izobutiraldehid / összes aldehid x 100

A tropének hidroformilezése során [12] viszont - lényegében a katalizátorrendszer összetételétől függetlenül - minden esetben főleg a 3-formil-tropán keletkezett (5. táblázat). Két-dimenziós NMR ("H, C-COSY") felvételek segítségével sikerült egyértelműen bizonyítanunk, hogy a főkomponens az ekvatoriális térállású formil-csoportot tartalmazó 3 b izomer.

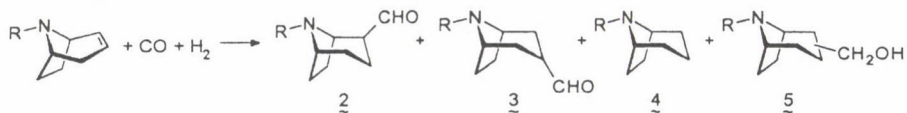
Az "in situ" rendszerek katalitikus sajátságait a hidrogénezési illetve hidroformilezési reakciók során alapvetően a monohidrido- és dihidrido ródium-foszfin komplexek közötti egyensúlyi viszonyok határozzák meg (11. ábra).

A tanszékünkön a kutatásainkat természetesen nem korlátoztuk az eddig ismertett ródium-foszfin rendszerek vizsgálatára. Többen bekapcsolódtak az új királis foszfinok előállítását célzó nemzetközi versengésbe. Bakos József és munkatársai új, általános módszert dolgoztak ki a "SKEWPHOS" ("BDPP") és hasonló szerkezetű 1,3-ditercier foszfinok, valamint az analóg szerkezetű foszfinitek szintézisére. Ezen ligandumok alkalmazásával a legsikeresebb foszfinokra jellemző enantioszelektivitás értékeket érték el a C=C, C=O és C=N kettős kötést tartalmazó vegyületek hidrogénezése során [13]. Kollár László a Pt-tartalmú katalizátorok hidroformilező sajátságait tanulmányozta, és felismerte, hogy a PtCl(SnCl₃)[(R,R)-DIOP] prekursor alkalmazásával különböző telítetlen karbonsavészterek kitűnő optikai hozammal hidroformilezhetők [14].

Munkánk további szakaszában a homogénkatalízis eszköztárát finomkémiai szintézisre, biológiailag aktív termékek előállítására kívántuk alkalmazni. Érdeklődésünk egyre inkább a szteroidok végtelen világa felé fordult, és egyik alapvető célkitűzésünk az volt, hogy a szteroid alapvegyületeket új funkciós csoportokkal lássuk el. Először a telítetlen C=C illetve C=O kötések hidrogénezését vizsgáltuk, és ismét bebizonyosodott

5. táblázat

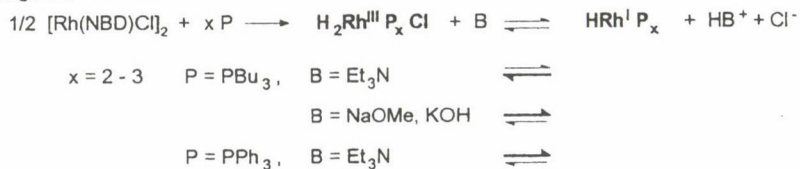
2-tropének hidroformilezése



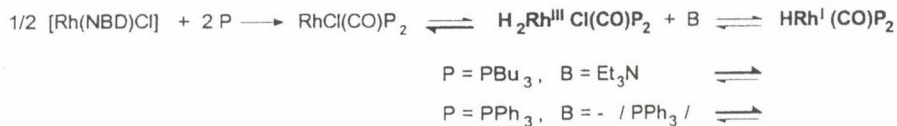
R	katalizátor	konverzió, %/6 óra	R_s , %	<u>2</u> , %	<u>3</u> , %	<u>4</u> , %	<u>5</u> , %
Me	HRh(CO)(PPh ₃) ₃	92	90	10	86	2	2
	[Rh(NBD)Cl] ₂ + PPh ₃	94	89	11	87	1	1
	[Rh(NBD)Cl] ₂ + PBu ₃	93	95	5	92	2	1
	[Rh(NBD)Cl] ₂ + PPh ₃ + Et ₃ N	90	89	11	88	<1	<1
	[Rh(NBD)Cl] ₂ + PBu ₃ + Et ₃ N	90	95	5	93	1	1
iPr	[Rh(NBD)Cl] ₂ + PPh ₃	86	96	4	92	2	2
	[Rh(NBD)Cl] ₂ + PBu ₃	80	95	5	93	1	1
CH ₂ Ph	[Rh(NBD)Cl] ₂ + PPh ₃	88	99	<1	95	3	<1
	[Rh(NBD)Cl] ₂ + PBu ₃	79	99	<1	90	8	<1

100 °C, 80 bar (CO:H₂=1:1); Rh:P:Et₃N=1:3:5; $R_s = \underline{3} / (\underline{2} + \underline{3}) \times 100$

hidrogénezés során:



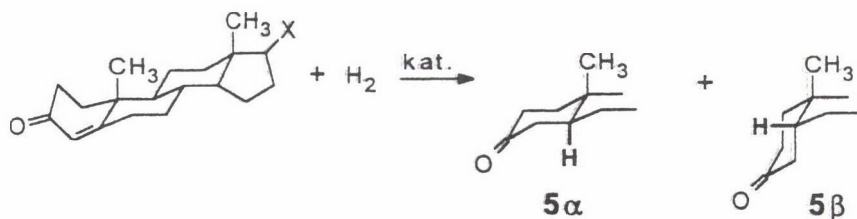
hidroformilezés során:



11. ábra

dott, hogy a korábbi megfigyeléseink általánosabb érvényűek. Így például a 3-oxo-4-én származékok hidrogénezésénél is nagymértékben befolyásolhattuk az 5a/5b epimerek arányát [15]. A reakcióparaméterek és a katalizátor-komponensek alkalmas megválasztásával sikerült a farmakológiai szempontból jelentős 5a-származékokat nagy szelektivitással előállítanunk (12. ábra). Ezen izomerek a gyakorlatban alkalmazott Pd/C heterogén katalizátorokkal nem nyerhetők.

Ezt követően - az - irodalomban elsőként /16/ - androsztének hidroalkoxikarbonilezését végeztük el palládium-foszfin katalizátor segítségével. Ezen reakciók során CO és alkohol beépítésével nyerjük a megfelelő észterszármazékokat. Eredményeink közül a 13. ábrán azt az esetet mutatom be, amikor a kemo-, regio- és sztereoselektív reakcióban nyert végtermék mellett a katalitikus ciklus egy intermediérjét is sikerült elkülönítenünk.



katalizátor

4-androsztén-3,17-dion:

Pd/C	31	69
Rh(PPh ₃) ₃ Cl	76	24
[Rh(NBD)Cl] ₂ +Ph ₂ MeP	90	10
[Rh(NBD)Cl] ₂ +Ph ₂ MeP + NaOCH ₃	27	71

17a-metil-tesztoszteron:

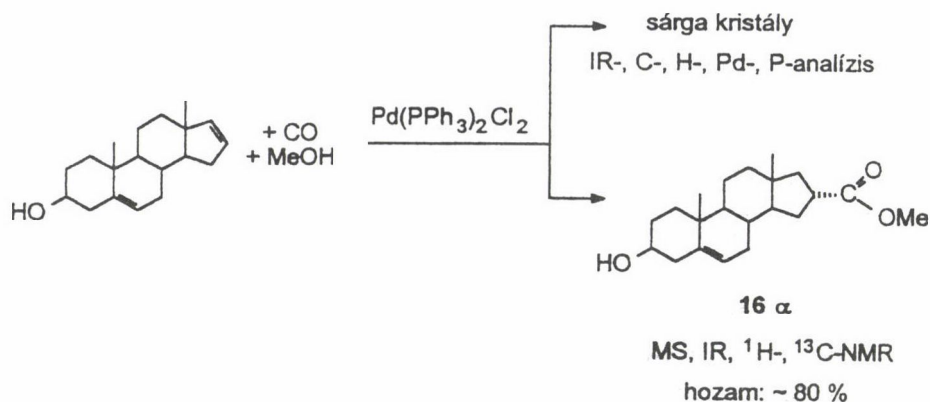
Pd/C	27	73
[Rh(NBD)Cl] ₂ +Ph ₂ MeP	75	25

4-kolesztén-3-on:

[Rh(NBD)Cl] ₂ +Ph ₂ MeP	77	23
[Rh(NBD)Cl] ₂ +Ph ₂ MeP + NaOCH ₃	18	82

1 bar H₂, t = 8 h

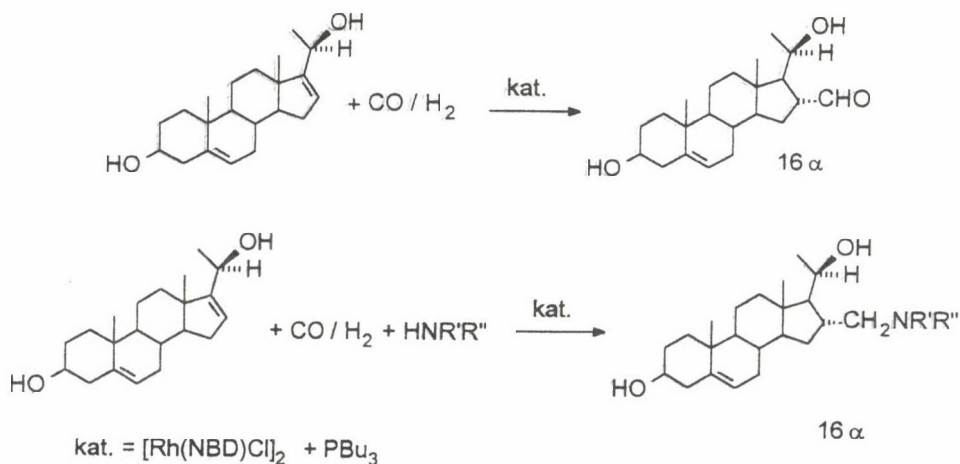
12. ábra



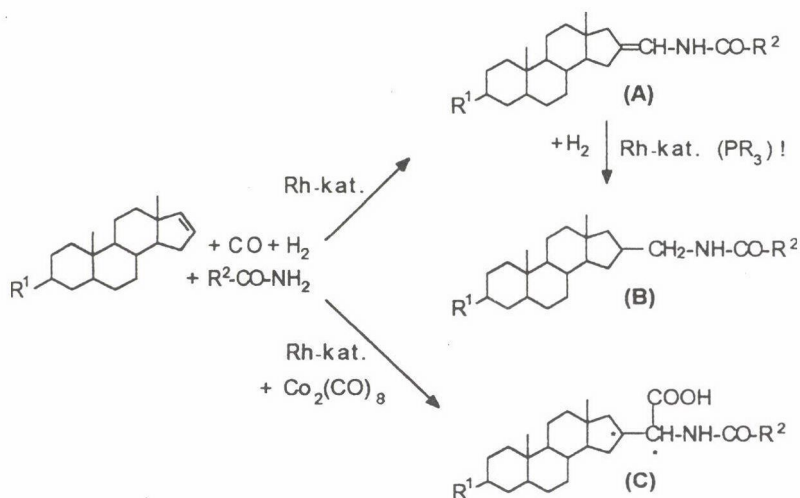
13. ábra

Vizsgálataink további szakaszában a reakciót alkohol helyett formiátok jelenlétében is elvégeztük, és összehasonlítottuk a két módszerrel kapott eredményeket. Ha az alkoholt diolra cseréljük, szteroid w-hidroxi-észtereket nyerhetünk.

Munkánkat tovább folytatva szteroidok új formil-, illetve amino-metil származékait állítottuk elő nagy szelektivitással hidroformilezés útján (14. ábra), és szerkezetüket spektroszkópai módszerekkel egyértelműen meghatároztuk. Az ábrán látható séma szerint egy lépésben előállított aminometil-szteroid származékok teljesen új, eddig más módszerrel sem szintetizált vegyületek [17].



14. ábra



15. ábra

Végül a legújabb OTKA témánk keretében folytatott kutatásaink előzetes eredményeit említeném meg. Ezúttal savamidok jelenlétében végeztük a szteroidok hidrofornilezését, és azt tapasztaltuk, hogy ha ródium-foszfin katalizátort alkalmaztunk, akkor főleg a 15. ábrán látható enamid-származék (A) keletkezett, ami bizonyos bázikus foszfinok - pl: Bu₃P - esetében hidrogéneződött (B). Ha viszont a Rh-katalizátor mellett kobalt-karbonilt is adunk a rendszerhez, akkor a (C) típusú aminosav-szteroid származékot nyerjük, ráadásul a Rh : Co arány változtatásával a termék diasztereomer arányát is módosíthatjuk.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a homogénkatalizátorok alkalmazása a finomkémiai szintézisek attraktív eszköze, és várhatóan a közeljövőben egyre szélesebb körben elterjed.

Összefoglalás

A szerző rövid áttekintést ad a szelektív homogénkatalitikus szintézisek terén elért eredményeiről.

Az "in situ" ródium-foszfin katalizátorok sikeresen alkalmazhatók a legkülönbözőbb ketonok nagyszelektivitású hidrogénezésére. Az enantioszelektivitás és sztereoselektivitás mértéke a monohidrido- és dihidrido ródium-foszfin komplexek arányától függ, mely arány alkalmasan megválasztott bázis-adalékkal módosítható.

A ródium-foszfín katalizátorok a funkciós csoportot tartalmazó szubsztrátumok (telítetlen karbonsavak, terpének, szteroidok, stb.) szelektív hidroformilezésére is alkalmasak. Szteroidok palládium-foszfín katalizátorral végzett hidroalkoxikarbonilezése révén észter-származékokat nyerhetünk nagy szelektivitással.

Summary

Earlier results and current research work of the author is reviewed in the field of selective homogeneous catalytic syntheses.

Rhodium-phosphine catalytic systems prepared "in situ" were successfully used for the hydrogenation of a wide range of ketones (including aminoketones) with high selectivity. Both enantioselectivity and stereoselectivity depend mainly on the ratio of monohydrido- and dihydrido phosphinerhodium complexes and this ratio can be influenced by adding a suitable base as additive.

The rhodium catalysts described are favourable for the regio-, stereo- and enantioselective hydroformylation of functionalized substrates (unsaturated carboxylic acids, tropenes, steroids, etc.). Hydroalkoxycarbonylation of steroids with palladium-phosphine complexes in the presence of carbon monoxide and alcohols resulted in a highly selective reaction producing the corresponding ester derivatives.

Köszönetnyilvánítás

Az előadás szerzője köszönetét fejezi ki az Országos Tudományos Kutatási Alapnak (OTKA) a T020185 szerződés alapján nyújtott kutatási támogatásért.

Irodalom

1. **Markó László, Ungváry Ferenc, Pályi Gyula, Slsak Attila, Víziné Orosz Anna:** Magyar Kémiai Folyóirat, *100*, 385 (1994).
2. **Gervasio, G., Mussó, F., Vastag, S., Bor, G., Szalontai, G., Markó, L.:** Journal of Cluster Science, *5*, 401 (1994).
3. **Bencze Lajos:** Magyar Kémiai Folyóirat, *100*, 409 (1994).
4. **Baloghné Hergovich Éva, Speler Gábor:** Magyar Kémiai Folyóirat, *100*, 403 (1994).
5. **Csontos, G., Hell, B., Markó, L.:** Annals of the New York Academy of Sciences *239*, 47 (1974).
6. **Tőrös, S., Hell, B., Markó, L.:** J. Organomet. Chem. *159*, 401 (1978).
7. **Tőrös, S., Hell, B., Kollár, L., Markó, L.:** J. Organomet. Chem. *197*, 85 (1980).
8. **Tőrös, S., Kollár, L., Hell, B., Markó, L.:** J. Organomet. Chem. *232*, C17 (1982).
9. **Tőrös, S., Kollár, L., Hell, B., Markó, L.:** J. Organomet. Chem. *255*, 377 (1983).
10. **Kollár L., Tőrös Sz.:** Magyar Kémikusok Lapja *38*, 223 (1983).
11. **Prókal-Tátral, K., Tőrös, S., Hell, B.:** J. Organomet. Chem. *332*, 331 (1987).
12. **Prókal-Tátral, K., Tőrös, S., Hell, B.:** J. Organomet. Chem. *315*, 231 (1986).
13. **Bakos, J., Tóth, I., Hell, B., Markó, L.:** J. Organomet. Chem. *279*, 23 (1985).
14. **Kollár, L., Consiglio, G., Pino, P.:** J. Organomet. Chem. *330*, 305 (1987).
15. **Kollár, L., Tőrös, S., Hell, B., Tuba, Z.:** J. Mol. Cat. *47*, 33 (1988).
16. **Tőrös, S., Hell, B., Gállk, G., Tuba, Z.:** Tetrahedron Lett. *33*, 3667 (1992).
17. **Tőrös, S., Gémes-Pécsi, I., Hell, B., Mahó, S., Tuba, Z.:** J.Chem.Soc., Chem. Commun. *858* (1992).

HALOGÉN- ÉS PSZUDOHALOGÉN- SZUBSZTITUÁLT NITRIL- OXIDOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS SPEKTROSKÓPIAI VIZSGÁLATA*

PASINSZKI TIBOR¹ és NICHOLAS P. C. WESTWOOD²

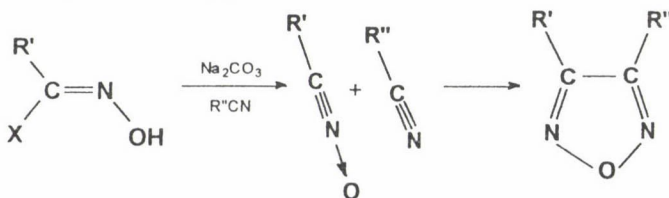
¹ Budapesti Műszaki Egyetem, Szervetlen Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Gellért tér 4.

² Department of Chemistry and Biochemistry, University of Guelph, Guelph,
Ontario, Canada N1G 2W1.

Bevezetés

Az egyszerű nitril-oxidok, vagy más néven izofulminátok ($R-CNO$) rövid élettartamú, reaktív vegyületek, melyek gyorsan dimerizálnak, vagy polimerizálnak, így tiszta állapotban való izolálásuk nem lehetséges. Mivel a preparatív kémiában való felhasználásukhoz nincs szükség izolálásukra, elterjedten használják őket mint reaktív átmeneti termékeket, különösen [2+3] dipoláris cikloaddíciós reakciókban [1-3]. Keveset tudunk azonban e vegyületek szerkezetéről és spektroszkópiájáról.

A halogén- és pszeudohalogén-származékok közül mindeddig csak a bróm- (bróm-nitril-oxid, $BrCNO$), klór- (klór-nitril-oxid, $ClCNO$), cián- (dicián-N-monoxid, $NCCNO$) és izofulminát- (dicián-N,N-dioxid, $ONCCNO$) származék ismert. Ezen vegyületek közül mindeddig csak a dicián-N,N-dioxidot izolálták éteres oldatból $-78\text{ }^{\circ}C$ -on. Ezen a hőmérsékleten az anyag stabil, legalábbis néhány órát, de a hőmérséklet emelésével már $-45\text{ }^{\circ}C$ -on elbomlik [4]. A másik három vegyületet mindeközéig még nem izolálták és létezésükre hosszú ideig csak közvetett bizonyítékok voltak: megfelelő halogén formaldoximok ($R'C(X)=NOH$, ahol $X=Cl$ vagy Br) lúgos kezelése során 1,2-dipolarofilek (pl. $R''CN$) jelenlétében olyan ötös gyűrűs stabil termékek keletkeztek, melyek létrejötte a dipolarofil és a formaldoximból hidrogén-halogenid eliminációval keletkező nitril-oxid reakciójával volt magyarázható:



* Az előadás elhangzott az MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság 1996. május 8. ülésén.

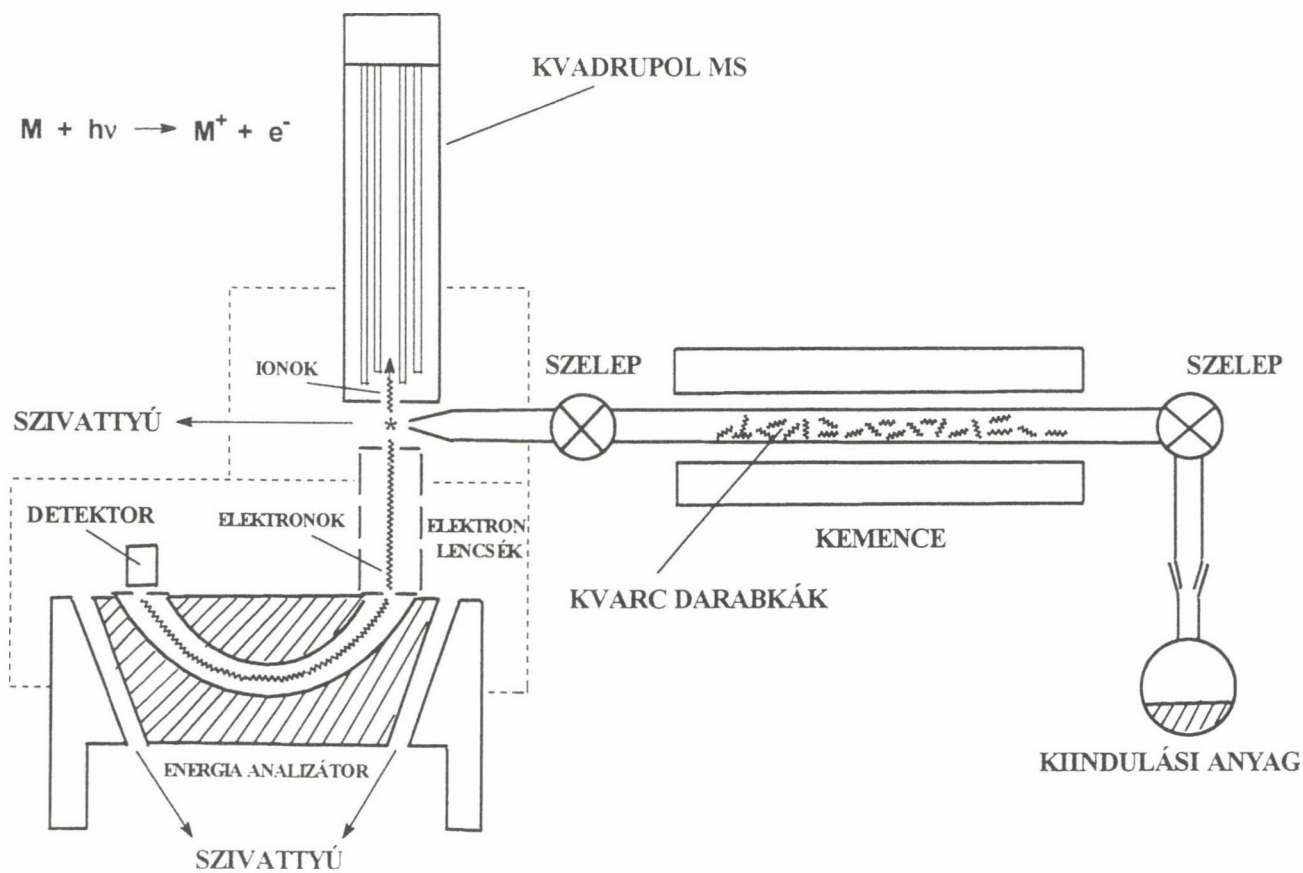
Az ONCCNO létezésének első közvetlen bizonyítékát infravörös spektroszkópai mérések szolgáltatták 1965-ben. A diklórglioxim lúgos kezelése során keletkező nitril-oxid kiextrahálható volt széntetrakloriddal a vizes oldatból, és az így kapott híg oldatban az ONCCNO néhány órát stabil volt 0 °C-on ami lehetővé tette az IR spektroszkópai vizsgálatokat [4]. A ClCNO, BrCNO és NCCNO létezésének első közvetlen bizonyítékát ugyancsak infravörös spektroszkópai mérések szolgáltatták 1987-ben, amikor a diklór-, dibróm- illetve klórcián-formaldoxim termolízise során keletkező termékeket vizsgálták argon mátrixban 10 K-en [5]. Legfrissebb munkáink [6-8] megjelenése előtt más módszerrel nem tanulmányozták e molekulák szerkezetét. Így a molekulák elektron és térszerkezetének megértéséhez fontossá vált olyan módszerek kidolgozása, melyel a molekulák gázfázisba vihetők és spektroszkópai módszerekkel tanulmányozhatók. Tekintve, hogy a szén, nitrogén és oxigén viszonylag nagyobb mennyiségben előfordul a csillagközi térben, e molekulák gázfázisú spektroszkópai vizsgálata asztrofizikai szempontból is fontos. Például a rokon molekula, a dicián (NCCN) jelenlétét bizonyították a Szaturnusz Titán nevű holdjának atmoszférájában a Voyager 1 űrszonda mérései alapján [9].

Jelen munkánkban a ClCNO, BrCNO, NCCNO és ONCCNO molekulák előállítását, valamint szerkezetük infravörös (IR), fotoionizációs tömeg (PIMS) és ultraibolya fotoelektron (UPS) spektroszkópai vizsgálatát ismertetjük.

Kísérleti rész

A nitril-oxidok előállításának részleteit az "Eredmények és értékelésük" fejezetben ismertetjük. A vegyületek előállításához szükséges kiindulási anyagokat az irodalomban leírt módszerek alapján állítottuk elő [10–14].

A HeI (21,2 eV) UPS spektrumokat egy házilag megépített fotoelektron spektrométeren vettük fel, amely speciálisan rövid élettartamú és reaktív vegyületek tanulmányozására készült. A spektrométer felbontása a mérések alatt 45 meV volt, és a spektrumok kalibrálását az oxigén és nitrogén ismert ionizációs potenciáljai alapján végeztük. A spektrométer, amely módosítása egy korábbi változatnak [15], egybe van építve egy kvadrupol tömegspektrométerrel (Hiden Analytical, 320 amu), ami közvetlenül a fotoionizációs pont fölé van elhelyezve (1. ábra). A tömegspektrométer hagyományos ionizáló forrása helyett az ionizációt HeI (21,2 eV) vagy $H_{a,b,g}$ (10,2-12,7 eV) sugárzás biztosítja. A pirolizáló csövet közvetlenül a spektrométerhez kapcsoltuk (1. ábra). Pirolizáló csőként egy 8 mm belső átmérőjű kvarccsövet használtunk, melyet 15 cm-es szakaszon fűtöttünk és a hatásosabb pirolízis érdekében kvarcdarabkákkal töltöttünk.



1. ábra Az UPS/PIMS készülék vázlatos felépítése.

Az infravörös spektrumokat egy Nicolet 20SXC spektrométeren vettük fel $0,5\text{ cm}^{-1}$ felbontás mellett. A mérésekhez egy 20 cm hosszú gázcellát használtunk, mely KBr ablakkal volt felszerelve. A pirolíziscsővet közvetlenül az IR cellához kapcsoltuk és a termolízis során keletkező gázokat folyamatosan vezettük át a cellán.

Eredmények és értékelésük

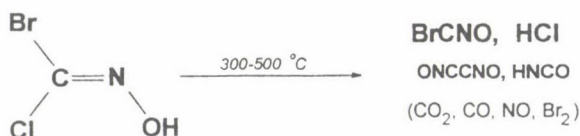
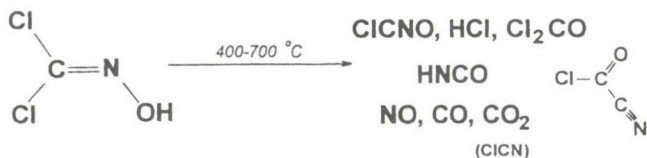
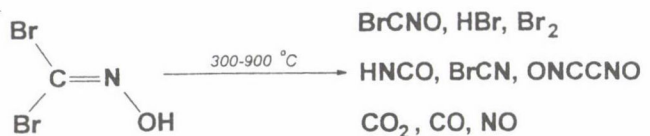
Nitril-oxidok előállítása

A spektroszkópai vizsgálatokhoz szükséges volt, hogy a molekulákat tiszta állapotban, vagy lehetőleg minél kevesebb és ismert szennyezővel állítsuk elő a gázfázisban, vagy vigyük a gáztérbe, ugyanis ellenkező esetben a spektrumok túl bonyolultak illetve értékelhetetlenek, és nem teszik lehetővé a keresett nitril-oxid spektrumának kinyerését a "keverék" spektrumból. Mivel Mayer és Teles [5] korábban kimutatta, hogy a dibróm-formaldoxim (Br_2CNOH) és diklór-formaldoxim (Cl_2CNOH) gázfázisú termolízise során BrCNO és ClCNO keletkezik, kézenfekvőnek látszott ezt a módszert használni e vegyületek előállításához. Megismételve ezeket a reakciókat azt tapasztaltuk, hogy nem csak a megfelelő nitril-oxid, de egy sor egyéb termék is keletkezik a reakció során, melyek mennyiségének aránya jelentősen függ a pirolízis hőmérsékletétől.

A Br_2CNOH termikus bomlása már $300\text{ }^\circ\text{C}$ -on észlelhető, és a hőmérséklet emelésével csökken a bomlatlan kiindulási anyag mennyisége. $400\text{ }^\circ\text{C}$ -on nem csak a BrCNO , hanem viszonylag nagy mennyiségű Br_2 is azonosítható volt az UPS spektrumban. Az IR spektrumban, ahol a Br_2 nem látható, a BrCNO adta a legintenzívebb sávokat. Az IR, UPS és PIMS mérések alapján további termékek, úgymint BrCN , HNCO , ONCCNO , CO_2 , HBr , CO és NO is azonosítható volt a termékek között (2. ábra). A hőmérséklet további emelésével a BrCNO relatív mennyisége csökkent, és $500\text{ }^\circ\text{C}$ -on már a HNCO adta a legerősebb IR sávokat. A hőmérséklet további emelésével a HBr , CO és NO relatív mennyisége megnőtt a Br_2 mennyiségéhez képest, és a BrCNO kitermelése tovább romlott.

A Cl_2CNOH termikus bomlása ugyancsak nagyszámú termék képződéséhez vezetett (2. ábra). A Cl_2CNOH bomlása és a ClCNO képződése már $400\text{ }^\circ\text{C}$ -on kimutatható volt, és a hőmérséklet emelése kedvezett a kiindulási anyag hatásosabb elbontásának. A hőmérséklet emelésével azonban a ClCNO relatív mennyisége csökkent a Cl_2CO , ClC(O)CN , HCl , HNCO , NO , CO , CO_2 mennyiségéhez képest, és $700\text{ }^\circ\text{C}$ felett már nem volt kimutatható.

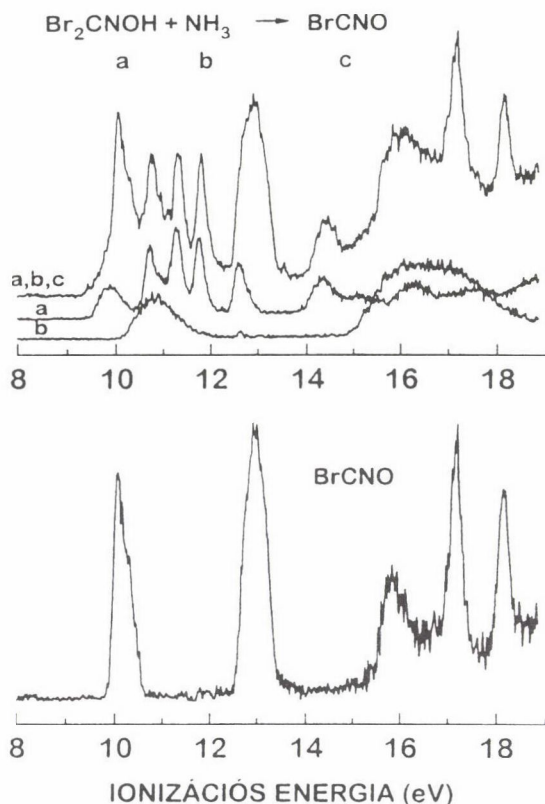
Az irodalomból ismert volt, hogy a Br_2CNOH és HgCl_2 (1:1) reakciója során BrClC=NOH keletkezik [14]. Legújabb IR és Raman vizsgálataink azt igazolták, hogy e reakció során keletkező formaldoxim kizárólag a Cl-C-N-OH *cisz* izomerből áll.



2. ábra. Dihalogén-formaldoximok termikus bomlása

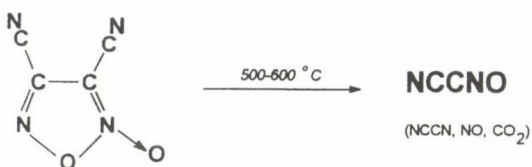
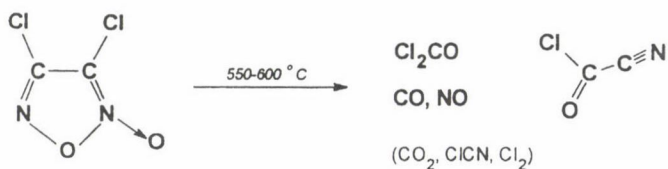
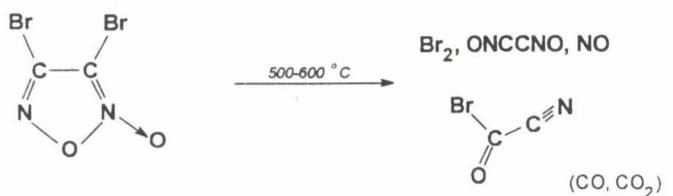
Várható volt, hogy ez sztereokémiai okokból előnyös a HCl eliminációnak, így e vegyület termikus bomlását is megvizsgáltuk. A termolízis során a fő termékek valóban a HCl és BrCNO voltak, és kisebb mennyiségben a HCNO, ONCCNO és Br₂ keletkezése is kimutatható volt (2. ábra). A legjobb BrCNO/melléktermék arány 350-400 °C-on volt, és a hőmérséklet növelése csökkentette a BrCNO relatív mennyiségét. Magasabb hőmérsékleten kis mennyiségű CO, CO₂ és NO is azonosítható volt.

Habár halogén-formaldoximok termolízisével előállíthatók nitril-oxidok, ezek a reakciók csak korlátozottan használhatók fel nitril-oxidok spektroszkópai vizsgálatokra való előállításához. Ennek fő oka a reakció során keletkező nagy számú és jelentős mennyiségű melléktermék, valamint a nem teljesen elbomlott kiindulási formaldoxim, melyek sávjai az IR, UPS, vagy PIMS spektrumban részben vagy teljesen elfedik a megfelelő nitril-oxid sávokat. Ilyen "keverék" spektrumokból a nitril-oxid spektrumokat nem lehet kivonni, még akkor sem ha a szennyező anyagok spektruma ismert, csupán a legintenzívebb sávok azonosíthatók. Ezen okok miatt más módszereket kellett keresni, melyek e molekulák tisztábban előállíthatók.



3. ábra. A dibró-m-formaldoxim ammóniával történő reakciójának nyomonkövetése fotoelektron spektroszkópiai úton. Felső ábra: (a) a Br_2CNOH , (b) az NH_3 és a,b,c a kapott keverék fotoelektron spektuma. Alsó ábra: BrCNO fotoelektron spektuma. A spektrumot az (a) és (b) spektrum a,b,c-ből való kivonásával állítottuk elő.

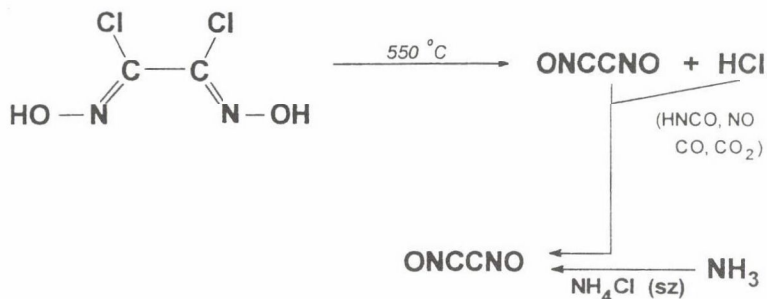
Korábban leírták, hogy éteres oldatban dibró-m-furoxán (a BrCNO stabil dimerje) keletkezett Br_2CNOH és NH_3 reakciója során [13]. Feltételeztük, hogy e reakció a BrCNO átmeneti képződésén, majd gyors dimerizációján keresztül megy végbe, ezért a dibró-m-formaldoximot és az ammóniát gázfázisban reagáltattuk és a termékeket közvetlenül vezettük a spektrométerekbe. A formaldoxim és az ammónia közti reakció gyors volt, amit a nem illékony szilárd NH_4Br edény falára történő azonnali kicsapódása is jelzett. Egy illékony főterméke volt a reakciónak a várt BrCNO , és csupán elhanyagolható mennyiségű BrCN -t, mint mellékterméket lehetett azonosítani. Bár a reakció gyors volt, nem lehetett teljes konverziót elérni, így gyakorlatilag három anyag, a Br_2CNOH , NH_3 és BrCNO keveréke keletkezett. A tiszta Br_2CNOH és NH_3 spektrumait külön megmértük, és levonva a kapott "keverék" spektrumból előállítható volt a



4. ábra. Dibróm-, diklór- és dician-furoxán termikus bomlása.

BrCNO spektruma (3. ábra). Hasonlóan e fenti reakcióhoz, megpróbáltuk a ClCNO-t is előállítani ammónia és diklór-formaldoxim gázfázisú reakciójával eredmény nélkül.

Jól ismert, hogy a nitril-oxidok dimerizálnak furoxánná, így egy másik lehetséges módszernek tűnt a nitril-oxidok előállításához ezen dimerek termolízise. A dimetil-furoxán esetén már ismert volt ilyen bomlás [16]. Az általunk vizsgált dibróm-, diklór- és dician-furoxán teljesen elbomlik 550-600 °C-on. A dibróm- és diklór-furoxán termolízise azonban még nyomokban sem szolgáltatja a várt bróm- illetve klórnitril-oxidot (4. ábra). A dibróm-furoxán esetén a Br_2 , ONCCNO , $\text{BrC}(\text{O})\text{CN}$ és NO a fő termékek, valamint kis mennyiségben a CO és CO_2 keletkezése is kimutatható. A diklór-furoxán bomlása a Cl_2CO , $\text{ClC}(\text{O})\text{CN}$, NO és CO keletkezéséhez vezet, továbbá kisebb mennyiségben a CO_2 , ClCN , és Cl_2 is azonosítható a termékek között. A dician-furoxán bomlása ezzel ellentétben csaknem kvantitatív kitermeléssel szolgáltatja a monomer



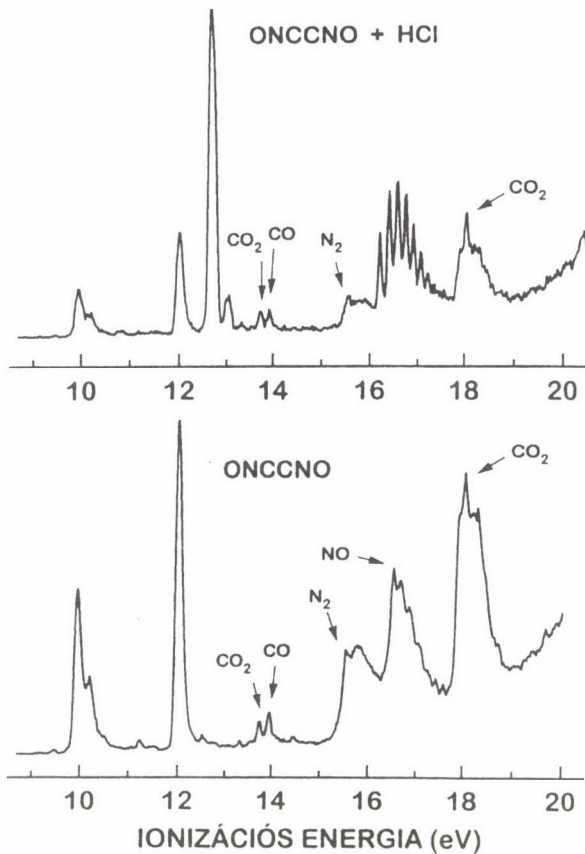
5. ábra. ONCCNO előállítása a diklórglioxim termolízisével.

dicián-N-oxidot (4. ábra). Illékony melléktermékek, mint az NCCN, NO és CO₂ csak nyomokban keletkeznek. Az NCCNO cseppfolyós nitrogénnel lekondenzálható, és a melléktermékek eltávolítása után újra elpárologtatható -10 °C-on. Ezen a hőfokon az NCCNO dimerizációja igen lassú, és az anyagnak elegendő gőznyomása van az UPS és PIMS vizsgálatokhoz.

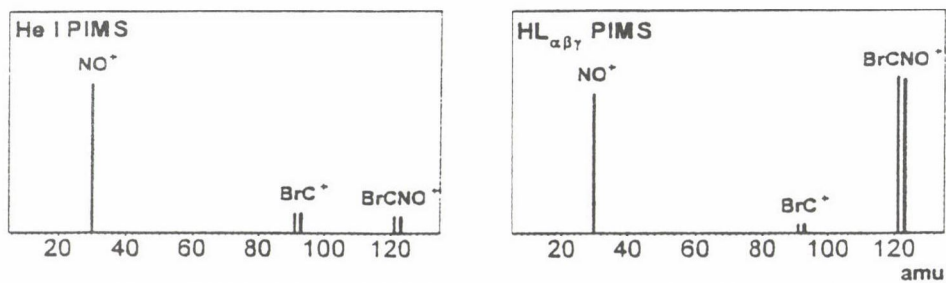
A dibrom-furoxán termolízisének egyik érdekes terméke az ONCCNO. Ez a reakció bizonyítja, hogy habár a szilárd, kristályos anyag explozív -45 °C felett, az izolált molekula a híg gáztérben termikusan stabil. Mayer és Teles egy korábbi munkájában említi, hogy az ONCCNO előállítható a diklórglioxim gázfázisú pirolízisével [5]. Ezt a reakciót megismételve azt találtuk, hogy 550 °C-on a diklórglioxim csaknem kvantitatív kitermeléssel adja a dicián-N,N-dioxidot plusz sósavat. A reakcióban keletkező HNCO, NO, CO, CO₂ melléktermékek mennyisége igen kicsi (5. ábra). A reakció során keletkező sósavat ammóniával teljesen el lehetett távolítani a gáztérből nem illékony ammónium-kloridként. A 6. ábra mutatja a fotoelektron spektroszkópiai mérések esetén a sósav eltávolítása előtt és után nyert spektrumot. A melléktermékektől származó kicsi éles sávokat nyilakkal jelöltük.

Tömegspektroszkópiai vizsgálatok

A BrCNO, NCCNO és ONCCNO tömegspektruma meglehetősen egyszerű. A molekulacsúcon kívül csak két másik csúcs az NO⁺ és az XC⁺ (X= BrC⁺, NCC⁺ vagy ONCC⁺) észlelhető, ez utóbbi igen kis intenzitással. A HeI PIMS spektrumban az NO⁺ csúcs jóval intenzívebb, mint a másik kettő. A H_{abg} PIMS-ben a fragmentáció rendszert jóval kisebb mint a HeI PIMS-ben, ami a nitril-oxidok spektrumában is jól látható a molekulacsúcs relatív intenzitásnövekedésében. Példaként a BrCNO fotoionizációs tömegspektruma a 7. ábrán látható.



6. ábra Felső ábra: a diklórghloxim termolízise során keletkezett keverék fotoelektron spektruma. A főtermékek ONCCNO és HCl. A kis mennyiségű egyéb termékek sávjait nyilak jelölik. Alsó ábra: ONCCNO fotoelektron spektruma.



7. ábra. A BrCNO fotoionizációs tömegspektruma (amu= atomi tömegegység)

Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok

Az ONCCNO, NCCNO és BrCNO infravörös spektruma a 8 és 9. ábrákon, a mért kísérleti frekvenciák az 1. táblázatban láthatók. A BrCNO IR spektrumát a mért spektrumból a szennyezők ismert spektrumainak számítógépes levonásával állítottuk elő. A ClCNO esetén csupán három sáv helyének egyértelmű megmérése nyílt lehetőség. Ha a molekulák váza lineáris a BrCNO és ClCNO esetén öt ($C_{\infty v}$ szimmetria), az NCCNO esetén hét ($C_{\infty v}$) és az ONCCNO esetén négy ($D_{\infty h}$) rezgési mód IR aktív, a deformációs módok kétszeresen degeneráltak. Hajlott váz esetén hat, kilenc (C_s) illetve hat (C_{2h}) rezgési mód IR aktív. Az XCN ($X = Cl, Br, CN, CNO$) deformációnak megfelelő sáv 200 cm^{-1} alatt várható, így nem jelenik meg a vizsgált $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ tartományban. Az IR spektrumokban rendszerint két intenzív csúcs látható, melyek megfeleltethetők a CNO csoport aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgésének (1. táblázat). Az NCCNO esetén egy további intenzív sáv is van, ami a szubsztituens NC csoport vegyértékrezgéséhez rendelhető. Az ONCCNO két-két kombinált CNO szimmetrikus és aszimmetrikus vegyértékrezgése közül csak egy-egy jelenik meg a spektrumban, ami arra utal, hogy a molekula inverziócentrummal rendelkezik és szimmetriája nem kisebb mint C_{2h} . A ClCNO, BrCNO és ONCCNO esetén a CNO szimmetrikus vegyértékrezgési sáv, az NCCNO esetén az NC vegyértékrezgési sáv jellemző párhuzamos típusú finomszerkezetet mutat (BrCNO esetén a 9. ábrán látható), ami arra utal, hogy a molekulák váza lineáris vagy kvázi-lineáris. A várt hasonló finomszerkezet helyett a többi vegyértékrezgési sáv szerkezete meglehetősen bonyolult (BrCNO esetén a 9. ábrán látható), ami oka valószínűleg a forró sávok megjelenése. Ezt igazolták a nemrégiben elkezdett nagyfelbontású infravörös spektroszkópiai munkáink is [8,17].

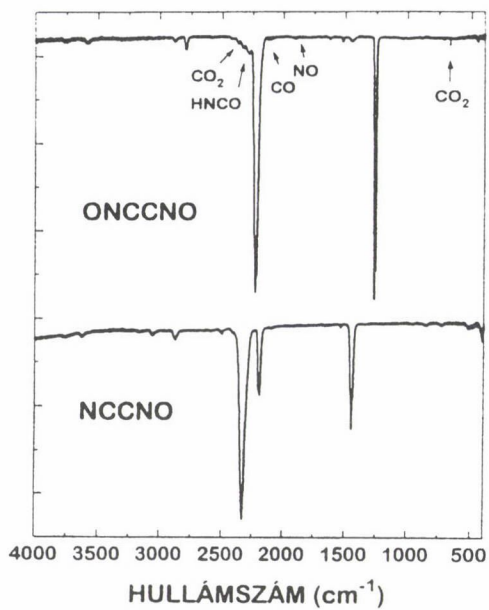
1. táblázat
A nitril-oxidok észlelt rezgési frekvenciái (cm^{-1})

CICNO	BrCNO	NCCNO ^a	ONCCNO ^b	asszignáció
2692	2632	2875		2 x CNO sym. str.
2219	2211	2328	2226	CNO as. str.
		2197 R		NC str.
		2187 P		
1350 R	1326 R	1442	1264 R	CNO sym. str.
1336 P	1316 P		1255 P	
		722		C-C str.
		422	454	CNO bend
		409		NCC bend
		86 ^c		CCN bend

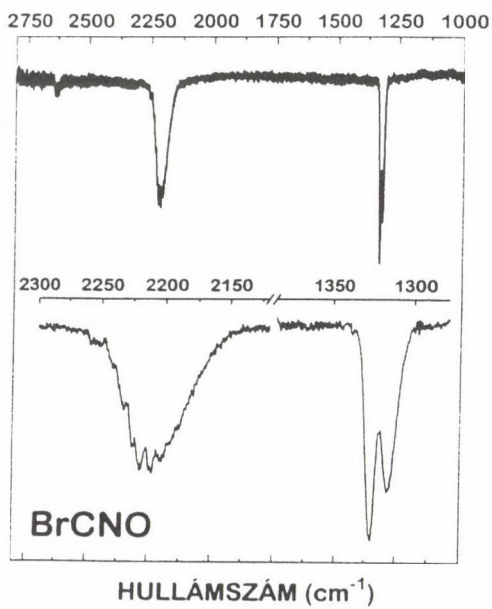
^a Kombinációs sávok: 3763, 3624, 3165, 3058, 2587, 845, 511 cm^{-1} .

^b Kombinációs sávok: 3760, 3587, 2882, 2793, 1521, 1446 cm^{-1} .

^c Kombinációs sávok alapján számított érték [17].



8. ábra. Az ONCCNO és az NCCNO infravörös spektruma



9. ábra. A BrCNO infravörös spektruma

A nagyfelbontású IR vizsgálatok ezen kívül azt is megerősítik, hogy a molekulák váza lineáris vagy kvázilineáris. További kis intenzitású sávok is találhatóak a spektrumokban (8-9. ábra, 1. táblázat), melyek a további alap rezgési módokhoz, kombinációs, vagy felhang sávokhoz rendelhetők. A C-C vegyértékrezgés az ONCCNO esetén IR inaktív, az NCCNO esetén 722 cm^{-1} -nél jelenik meg igen kis intenzitással. A deformációs rezgésekhez rendelhető sávokat egyértelműen csak az NCCNO esetén lehetett asszignálni a nagyfelbontású IR mérések alapján [17].

Fotoelektron spektrumok

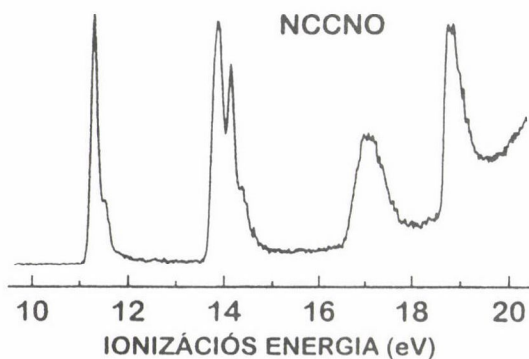
A BrCNO, ONCCNO és NCCNO fotoelektron spektruma a 3, 6 és 10. ábrákon látható. A spektrumok asszignációja (2. táblázat) elég kézenfekvő a spektrumok egymással, valamint a HCNO [18], HCN [19,20] és BrCN [21] ismert fotoelektron spektrumával való összehasonlítás alapján. A lineáris HCNO spektrumában három sáv látható a HeI fotoelektron spektrumban 10,83, 15,92 és 17,79 eV-nál [18], melyek a CNO csoport nemkötő ($\pi_{nb}(\text{CNO})$) és kötő π ($\pi_b(\text{CNO})$) molekulapályáihoz, valamint az oxigén terminális magányos elektronpárjához (n_O) rendelhetők. E sávok mellett, még a szubsztituensekhez rendelhető sávok megjelenése várható a spektrumban: a BrCNO esetén a két nemkötő bróm magányos elektronpárhoz ($\pi(n_{Br})$), valamint a C-Br kötéshez ($\sigma(\text{C-Br})$), az NCCNO esetén a ciano-csoport π pályájához ($\pi(\text{NC})$), valamint a nitrogén magányos elektronpárjához ($\sigma(n_N)$) rendelhetők. Ez azt jelenti, hogy lineáris váz esetén, ha a spin-pálya csatolást elhanyagoljuk öt (három kétszeresen és két egyszeresen degenerált) sáv megjelenése várható a BrCNO és NCCNO spektrumában. Az ONCCNO esetén két CNO csoportot kombinálva és lineáris vázat feltételezve hat sáv megjelenése várható a HeI fotoelektron spektrumban, melyek közül négy kétszeresen degenerált. Ha a molekulák váza hajlott, a degeneráció megszűnik, és a sávok felhasadnak. A felhasadás mértéke annál nagyobb, minél nagyobb a linearitástól való eltérés, valamint függ a megfelelő molekulapályák adott geometriai változásra való érzékenységtől is. A spektrumokban a 10-12 eV tartományban található sávok asszignálhatók a $\pi_{nb}(\text{CNO})$ pályákról, a 15-17 eV tartományban található a $\pi_b(\text{CNO})$ pályákról történt ionizációhoz. A $\pi_{nb}(\text{CNO})$ sávok keskeny, míg a $\pi_b(\text{CNO})$ sávok jóval szélesebb Franck-Condon profilt mutatnak, mely alátámasztja a sávok nemkötő illetve kötő molekulapályákhoz való asszignációját. Mivel nem látható ezeken a sávokon felhasadás a fotoelektron spektrumban, továbbá a nemkötő π pályákhoz rendelhető sávok élesek és keskenyek, arra következtethetünk, hogy a molekulák váza lineáris, vagy nagyon közel kell, hogy legyen a lineárishoz. Az ONCCNO esetén a két π_{nb} illetve a két π_b sáv közti energiakülönbség (2,07 eV, ill. 0,87 eV) a molekula két CNO csoportja közti jelentős kölcsönhatásra utal, ami összemérhető a dician két ciano-

2. táblázat

A nitril-oxidok mért vertikális ionizációs potenciáljai (eV)

BrCNO	NCCNO	ONCCNO	asszignáció
10,05	11,28	9,95	$\pi_{n_h}(\text{CNO})$
		12,02	$\pi_{n_h}(\text{CNO})$
12,91			$\pi(n_{R_r})$
	13,85		$\pi(\text{NC})$
	14,10		$\sigma(n_N)$
15,80	17,08	15,8	$\pi_h(\text{CNO})$
		16,67	$\pi_h(\text{CNO})$
17,14	18,75	17,8-18,4	$\sigma(n_O)$
18,12			$\sigma(\text{C-Br})$

csoportjának π pályái közti kölcsönhatással (felhasadás 2,09 eV) [22]. A BrCNO spektrumában 17,14 eV-nál lévő keskeny sávot, az NCCNO spektrumában 18,75 eV-nál található sávot, és az ONCCNO spektrumában a 18 eV-nál levő széles sávot asszignálhatjuk az oxigének terminális magányos elektronpárjához ($\sigma(n_O)$). Az ONCCNO esetén ez a sáv a két közeli $\sigma(n_O)$ sáv összeolvadásával jött létre, amelyek közti energiakülönbség a spektrum alapján kisebb, mint 0,5 eV. Ez azt mutatja, hogy a molekula két felét összerakva a megfelelő két pálya közti kölcsönhatás jóval kisebb, mint a π pályák esetén, ami jó összefüggésben van azzal, hogy e pályák a molekula két ellentétes végén lokalizáltak. A BrCNO és NCCNO esetén 12-15 eV között, valamint a BrCNO esetén 18,12 eV-nál további sávok láthatók, melyek a CNO csoporthoz kapcsolódó szubsztituensekhez rendelhetők.



10. ábra. Az NCCNO HeI fotoelektron spektruma.

Köszönetnyilvánítás

Ez a munka a Magyar Tudományos Kutatási Alap (OTKA T007424) és a Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) támogatásával jött létre. A támogatást ez úton is köszönjük.

Összefoglalás

Az egyszerű nitril-oxidok rövid élettartamú, reaktív vegyületek és a halogén- és pseudo-halogén-származékok sem kivételek. Az NCCNO és ONCCNO molekulák igen jó kitermeléssel előállíthatók a gáztérben a dician-furoxán illetve a diklórglyoxim kis nyomású termolízisével. A BrCNO és ClCNO kisebb, de elfogadható kitermeléssel állítható elő a dibróm-, diklór-, illetve bróm-klór-formaldoximból termolitikus hidrogén-halogenid eliminációval, vagy gázfázisú ammóniával történő reakcióval. Ellentétben az NCCNO-val, ezek a molekulák azonban nem állíthatók elő a dibróm- vagy diklór-furoxán termolitikus bontásával. A vizsgált vegyületek HeI és $H_{\alpha\beta\gamma}$ fotoionizációs tömegspektruma meglehetősen egyszerű: csak a molekulacsúcs, az NO^+ , valamint a kis intenzitású XC^+ fragmens észlelhető. A kislebontású infravörös és HeI fotoelektron spektrumok arra utalnak, hogy a vizsgált molekulák váza lineáris, vagy nagyon közel van a lineárishoz. Ez a kérdés jobban vizsgálható nagyfelbontású infravörös vagy mikrohullámú spektroszkópiával, ezért ezeket a munkákat is elkezdjük. Az ONCCNO molekulán végzett legfrissebb nagyfelbontású IR munkánk, valamint a BrCNO és NCCNO molekulákon végzett előzetes vizsgálataink megerősítik, hogy a molekulák szerkezete lineáris, vagy kvázi-lineáris.

Summary

Simple nitrile oxides are short-lived reactive species, and the halide and pseudohalide derivatives are no exceptions. The NCCNO and ONCCNO molecules can be generated in high yield in the gas phase by low pressure thermolysis of the gaseous dicyanofuroxan and dichloroglyoxime precursors, respectively. The BrCNO and ClCNO molecules are generated in reasonable yield from the dibromo-, dichloro- and bromochloro-formaldoxime precursors by thermolytic H-Hal elimination or by chemical reaction with gaseous NH_3 . However in contrast to the case of NCCNO they can not be generated by the thermolytic cycloreversion of dibromo- or dichlorofuroxan. The HeI and $H_{\alpha\beta\gamma}$ photoionization mass spectra are quite simple; only the parent ion, NO^+ , and weak XC^+ fragments are observed. Low resolution mid-infrared and HeI photoelectron spectra indicate that the frame of these molecules is linear or very close to linear. This question is best addressed by high resolution IR or microwave spectroscopy, and we have initiated such work. Our recent high resolution IR work on ONCCNO and preliminary work on BrCNO and NCCNO confirmed the linear or quasi-linear formulation.

1. Ch. Grundmann, P. Grünanger, *The Nitrile Oxides: Versatile Tools of Theoretical and Preparative Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, 1971.
2. P. Caramella, P. Grünanger, *1,3-Cycloaddition Chemistry*; A. Padwa, Ed.; Wiley: New York, 1984; Vol. 1.
3. K. G. B. Torrsell, *Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis*; H. Feuer, Ed.; Organic Nitro Chemistry Series; VCH Publishers, Inc.: New York, 1988.
4. Ch. Grundmann, V. Mini, J. M. Dean, H.-D. Frommheld, Justus Liebigs Ann. Chem. 687, 191 (1965).
5. G. Maler, J. H. Teles, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26, 155 (1987).
6. T. Paslinszki, N. P. C. Westwood, J. Phys. Chem., 99, 6401 (1995).
7. T. Paslinszki, N. P. C. Westwood, J. Am. Chem. Soc., 117, 8425 (1995).
8. B. Guo, T. Paslinszki, N. P. C. Westwood, P. F. Bernath, J. Chem. Phys., 103, 3335 (1995).
9. V. G. Kunde, A. C. Alkin, R. A. Hanel, D. E. Jennings, W. C. Maguire, R. E. Samuelson, Nature 292, 686 (1981). Y. L. Yung, Icarus 72, 468 (1987).
10. H. E. Ungnade, L. W. Kissinger, Tetrahedron, 19(Suppl. 1), 143 (1963).
11. C. A. Parker, W. D. Emmons, H. A. Rolewicz, K. S. McCallum, Tetrahedron, 17, 79 (1962).
12. P. A. Wade, J. F. Berezna, B. A. Palfey, P. J. Carroll, W. P. Dalley, S. Sivasubramanian, J. Org. Chem. 55, 3045 (1990).
13. L. Birkenbach, K. Sennewald, Justus Liebigs Ann. Chem., 489, 7 (1931).
14. L. Birkenbach, K. Sennewald, Chem. Ber., 65B, 546 (1932).
15. D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 12, 95 (1977).
16. R. A. Whitney, E. S. Nicholas, Tetrahedron Lett., 22, 3371 (1981). W. R. Mitchell, R. M. Paton, Tetrahedron Lett., 26, 2443 (1979).
17. B. Guo, T. Paslinszki, N. P. C. Westwood, K. Zhang, P. F. Bernath, J. Chem. Phys. (közlésre előkészítve).
18. J. Bastide, J. P. Maler, Chem. Phys., 12, 177 (1976).
19. J. M. Hollas, T. A. Sutherley, Mol. Phys., 24, 1123 (1972). D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, Chem. Phys. Letters, 23, 472 (1973). S. P. So, W. G. Richards, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 71, 62 (1975). C. Fridh, L. Asbrink, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 7, 119 (1975).
20. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1981.
21. R. F. Lake, H. Thompson, Proc. Roy. Soc. London, A 317, 187 (1970). E. Hellbronner, V. Hornung, K. A. Muszkat, Helv. Chim. Acta, 53, 347 (1970).
22. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York, 1970.

FÁZIS-TRANSZFER REAGENSEK MINT A SZÉNHIIDROGÉNEK FOLYADÉKFÁZISÚ AUTOOXIDÁCIÓJÁNAK KATALIZÁTORAI*

CSÁNYI LÁSZLÓ és JÁKY KÁROLY

József Attila Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék,
6701 Szeged, Pf. 440

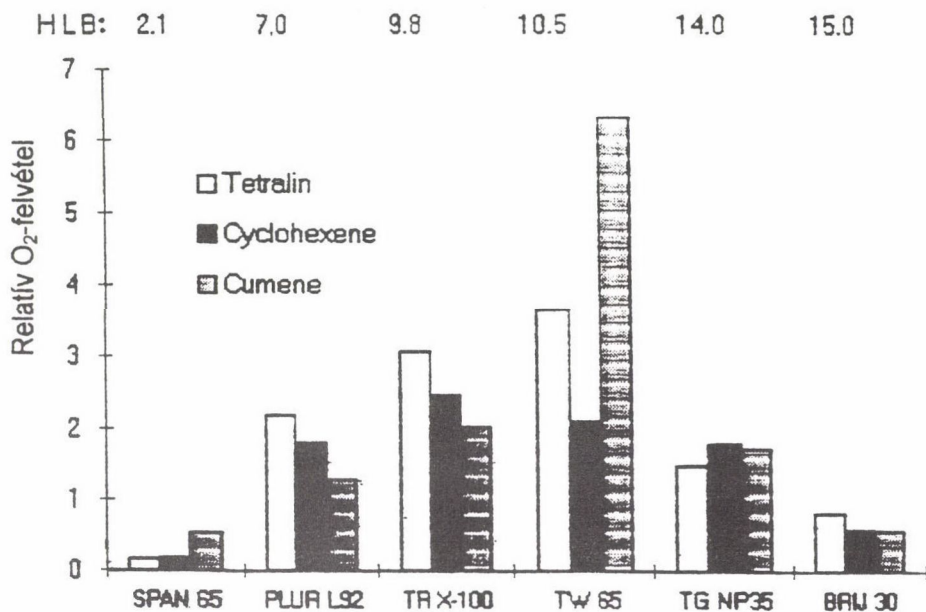
Az utóbbi évtizedben a fázis-transzfer reagenseket széleskörűen alkalmazták a szénhidrogének folyadékfázisú oxidációjában, mivel csak ezek segítségével vált lehetővé a vízóldékony katalizátor fémionok és töltéssel bíró fémkomplexek átvitele a nem poláris szerves fázisba, amelyben a szénhidrogén oxidáció lezajlik. A sikeres alkalmazások ellenére alig tudunk valamit a fázis-transzfer reagensekről mint autooxidációs katalizátorokról. Ez az előadás e kérdéskörhöz szolgáltat adatokat.

Kísérleteink során hagyományos módszerekkel követtük a kumul, a ciklohexén és a tetralin autooxidációját. Az idő függvényében mértük az oxidáció közben felvett di-oxigén gáz mennyiségét fázis-transzfer reagensek távollétében és jelenlétében. Az oxidáció termékeit jodometrián és gázkromatográfián határoztuk meg.

A fázis-transzfer tulajdonságokkal rendelkező felületaktív anyagokból széles választék áll rendelkezésre. Ezeket az anyagokat, mint ismeretes, kémiai jellemük alapján nemionos. anionaktív és kationaktív csoportokba soroljuk.

Méréseinkhez a nemionos tenzid családból olyan képviselőket választottunk, amelyek a lehetőség szerint átfogják a jellemzésükre szolgáló HLB (Hydrophil-Lipophil Balance) 0-20-ig terjedő skálát. Az 1. ábra tünteti fel a tetralin, a ciklohexén és a kumul esetében talált relatív oxigénfelvétel értékeket (a fázis-transzfer reagens távollétében mért O_2 -fogyáshoz viszonyított O_2 -felvétel). Látható hogy, ha a fázis-transzfer anyag HLB értéke kicsi (< 3), ami erősen lipofil anyagot jelent, vagy, ha nagyon nagy (> 13) ami az erősebben hidofil anyagokra jellemző, a fázistranszfer anyag lassítja az oxidációt; míg $7 > \text{HLB} < 13$ tartományban a nemionos felületaktív anyagok mérsékelten gyorsítják a szénhidrogének oxidációját. A nemionos tenzidek valószínűleg a hidroper-oxidokkal történő H-hidas kölcsönhatás révén fejtik ki gyorsító hatásukat.

* A JATE „Szabó Zoltán tanterem” felavatása alkalmából rendezett tudományos ülésen 1996. október 10-én elhangzott előadás kivonata.



1. ábra. Nemionos fázis-transzfer reagensek hatása a szénhidrogének oxidációjára
Kísérleti feltételek: 2.5 M szénhidrogén + 0,0125 M *tert*-butilhidroperoxid + 30 mg
nemionos tenzid 8,0 cm³ klórbenzolban, konverziós idő: 120 perc

Tenzidek: SPAN 65, HLB: 2.1 (szorbitan triszterát)

PLUR L92 - Pluronic L92, HLB: 7 (a polietilén és a polipropilén blokk-kopolimerje)

Tr X-100 - Triton X- I 00, HLB: 9.8 (oktilfenol-polietylénglikol-éter)

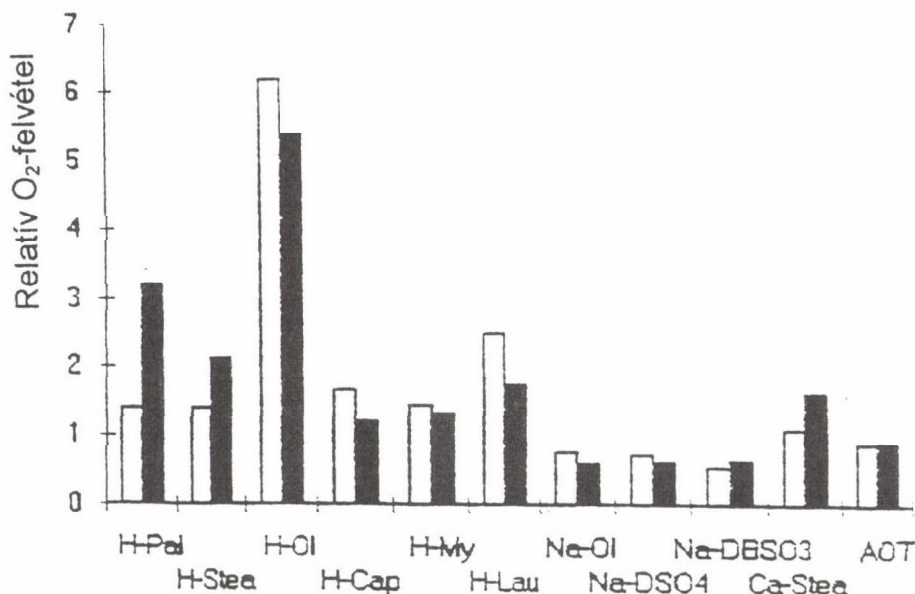
TW6S - Tween 65, HLB:10.5 (polioxyetilén(20)-sorbitantrisztearát)

TGNP3S - Tergitol NP3S, HLB:14 (nonilfenol polietylénglikol-éter)

BRIJ 30, HLB:15, (polioxyetilén(4) lauriléter)

A 2. ábrán mutatjuk be az anionos felületaktív anyagok hatását. Ezek szerint a nagyobb C-atomszámú telített és telítetlen karbonsavak protonált forrtrában kis mértékben növelik az autooxidáció sebességét, míg Na-sóik vagy hatástalanok, vagy kis mértékben lassítják az oxidációt.

A 3. ábrán szemléltetjük a kationaktív tenzidek hatását, amelyről megállapítjuk, hogy az előbbi két tenzid csoportnál jelentősen nagyobb. Az ábrán alul a töményebb, felül a hígabb klórbenzolos szénhidrogén oldatok oxidációját tüntettük föl. Ezek az adatok meggyőzően mutatják, hogy a kationos tenzidek hatásos oxidációs katalizátorok. A foszfónium sóval kapcsolatban meg kell említenünk azt, hogy a kvaterner foszfóniumion, a terciér foszfínekhez hasonlóan erős redukálószer és ezért könnyen oxidálódik foszfin-oxiddá, azonban ezáltal még nem szűnik meg sem a fázis-transzfer hatá-



2. ábra. Anionos fázis-transzfer reagensek hatása a szénhidrogének oxidációjára

Kísérleti feltételek: 2.5 M tetralin (üres hasáb) ill. ciklohexén (fekete hasáb) + 0.0125 M *t*-butil-hidroperoxid iniciátor + 0.01 M fázis-transzfer katalizátor 8.0 cm³ klórbenzolban konverziós idő: 60 perc.

Tenzidek: H-Pal: palmitinsav

H-Stea: sztearinsav

H-Ol: olajsav

H-Cap: kaprilsav

H-My: mirisztinsav

H-Lau: laurinsav

Na-Ol: Na-oleát

Na-DSO₄: Na-laurilszulfát

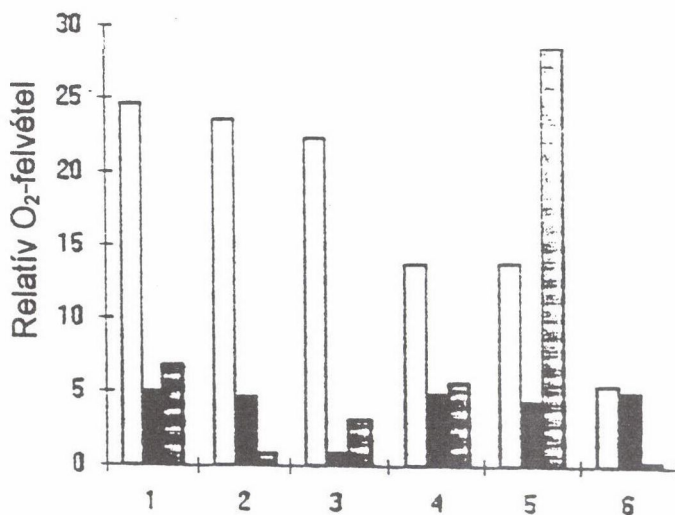
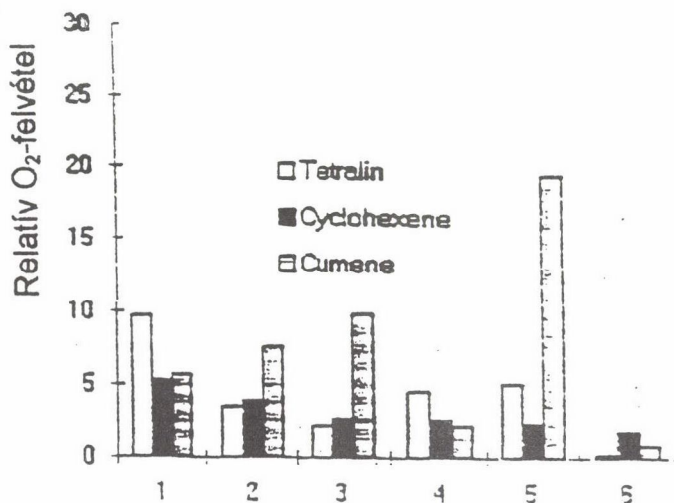
Ca-Stea: Ca-stearát

AOT-Aerosol OT (2-etilhexil-szulfoszekuinát)

Na-DB503: Na-dodecylbenzolszulfonát

sa, sem pedig a szénhidrogén oxidációt gyorsító befolyása. A meglehetősen gyors oxidáció jól követhető ³¹P magmágneses rezonancia mérésekkel.

A kationos tenzidek hatásosságát a kísérleti körülmények döntően befolyásolják. Meg kell azt is mondani, hogy hatásosságuk erősen függ az óniumsó anionjának minőségétől. Az erősen nukleofil OH⁻ és F⁻ ellenionok esetében a katalitikus hatás általánosan számottevően kisebb volt mint Cl⁻ sók esetén; de a Br⁻ és I⁻ hatása már ismét gyengébb. De ismerünk olyan kationos tenzidet is, amelynél a jodid- és a bromid- jóval aktívabb volt (pl. tetrabutylammónium sók esetén) mint a klorid-származék. Az ellenion elektronegativitása ezek szerint önmagában még nem kielégítő meghatározója az óniumsók hatásosságának.

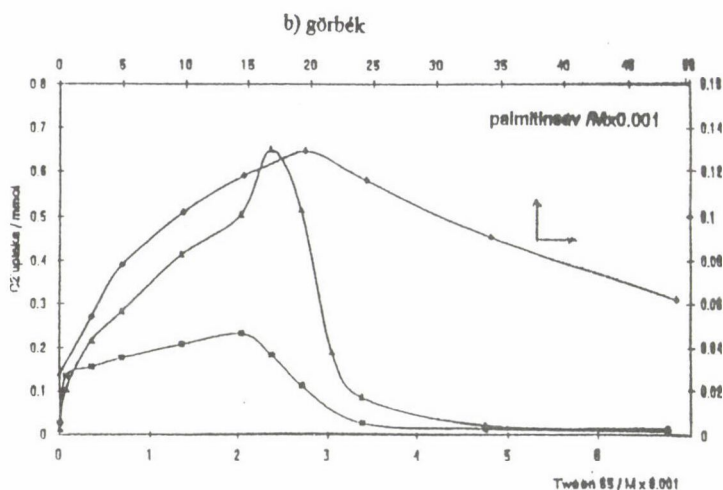
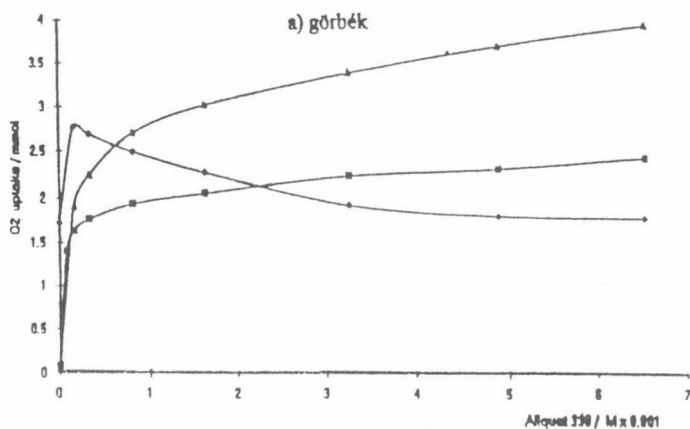


3. ábra. Kationos fázis-transzfer reagensek hatása a szénhidrogének oxidációjára
Kísérleti feltételek:

alsó ábra: 6.69 M tetralin (ill. 8.97 M ciklohexén, ill. 6.53 M kumol) + 0.0175 M *t*-butilhidroperoxid + 0.01 c M fázis-transzfer katalizátor 5. 50 cm³ klórbenzolban.

felső ábra: 2.5 M szénhidrogén + 0.0125 M *t*-butilhidroperoxid + 0.0125 M fázis-transzfer katalizátor 8.0 cm³ klórbenzolban; mindkét ábra esetén tiszta konverziós idő: 130 perc

- | | |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| 1 metiltrioktil-ammonium-klorid | 2 tetrahexil-ammonium-klorid |
| 3 benziltriethyl-ammonium-klorid | 4 benziltributyl-ammonium-klorid |
| 5 hexadeciltributyl-foszfónium bromid | 6 hexadecilpiridinium klorid |



4. ábra A szénhidrogének oxidációjának a fázis-transzfer reagensek koncentrációjától való függése

a) görbék 8.00 cm³ klórbenzolos reakcióelegy tartalmaz:

görbe: 22.08 mmol tetralin + 0.02 mmol tert. butil-hidroperoxid + Aliquat 336

■ görbe: 19.74 mmol ciklohexén + 0.02 mmol ciklohexenil hidroperoxid + Aliquat 336

◆ görbe: 21.56 mmol kumol + 0.02 mmol ciklohexenil-hidroperoxid + Aliquat 336

Itt az ordináta érték 0.01-szorosa értendő.

Mindhárom görbe esetén a tiszta konverzió idő: 120 perc

b.) görbék 8 cm³ klórbenzolos reakcióelegy tartalmaz:

görbe: 19.74 mmol ciklohexén + 0.01 mmol tert butil-hidroperoxid + 30 mg Tween 65

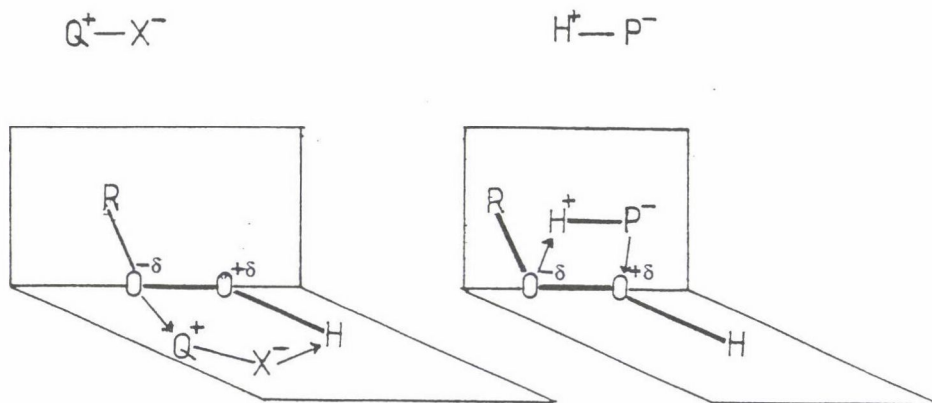
■ görbe: 22.08 mmol tetralin + 0.01 mmol tert butil-hidroperoxid + 30 mg Tween 65

◆ görbe: 19.74 mmol ciklohexén + 0.01 mmol tert-butil-hidroperoxid + 30 mg palmitinsav

A tiszta konverzió idő: 60 perc

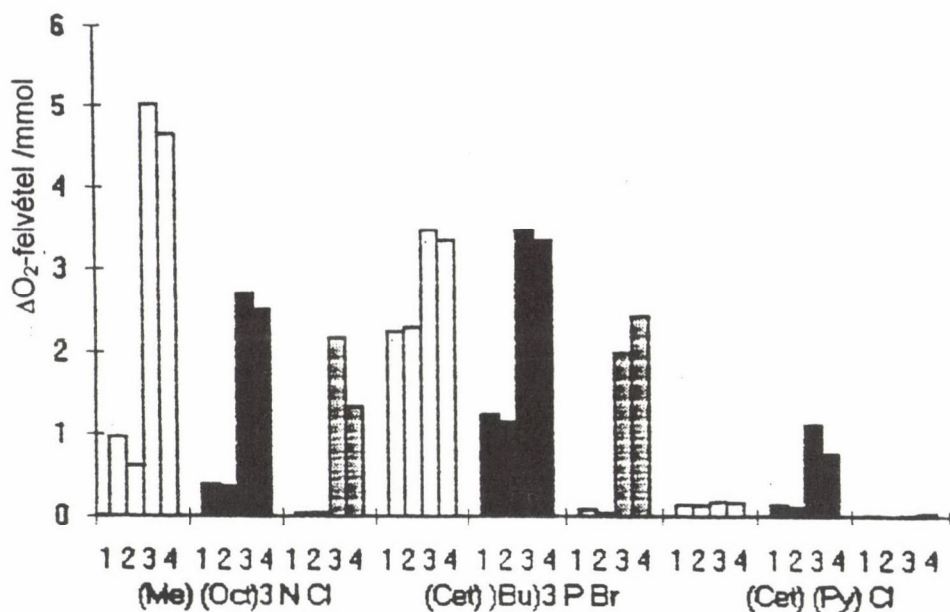
A nemionos, az anionos és a kationos fázis-transzfer anyagoknál egyaránt megfigyeltük, hogy a tenzid-koncentráció emelésekor a szénhidrogének oxidációjának sebessége mintegy 10^{-4} - 10^{-3} M koncentráció határig lineárisan növekszik, majd egyes tenzideknél határértéket ér el, míg mások esetében egy maximumon áthaladva jelentős csökkenésbe kezd. Ilyen tipikus görbéket láthatunk a 4. ábrán. A jelenség a tenzidek kritikus ön-asszociációjával kapcsolatos: fordított micellák képződése szab határt az oxidáció sebesség növekedésének, illetve idézi elő annak a maximum utáni csökkenését. A kationos tenzideknél az ön-asszociációt dinamikus fényszórás mérések segítségével mutattuk ki.

A szénhidrogének oxidációjának ionos fázis-transzfer anyagokkal történő befolyásolásának magyarázatához abból indultunk ki, hogy a tiszta szénhidrogénekben és oldataikban kezdettől fogva képződik az oxidáció primér terméke a hidroperoxid. A hidroperoxidok O-atomjai nem teljesen egyenértékűek: a belső, a szénhidrogén gyökhöz kapcsolódó O-atom nukleofilabb, míg a H-hez kapcsolódó O-atom elektrofilabb. Ezért várható, hogy a tenzid kation a belső, míg a tenzid anion a külső O-atommal lép kölcsönhatásba. Ezen túlmenően a kationos tenzideknél az anion, az anionos tenzideknél a proton is elektrosztatikus kapcsolatot létesít a belső O-atommal, illetve a hidroperoxid protonos jellegű H atomjával. E hatások eredőjeként az O-O kötés megnyúlik és kisebb aktiválási energiával játszódhat le a hidroperoxid homolízise. A homolízis termelte láncvivő gyökök az oxidációt meggyorsítják. A feltételezett reakciómodell a hidrogén-peroxid ismert szerkezetét figyelembe véve az 5. ábrán látható. Felfogásunk szerint a szénhidrogének oxidációjának ionos fázis-transzfer anyagokkal történő befolyásolása az elektrosztatikus katalízis jelenségkörbe utalható.



5. ábra. A feltételezett reakció-modell

Befejezésül érinteni kell a víz szerepét a fázistranszfer anyagokkal katalizált szénhidrogén oxidációban. Az 6. ábra mutatja, hogy kétfázisú rendszerben, midőn a vizes és az apoláris szerves fázis együtt van jelen, az oxidáció igen lassú még fázis-transzfer katalizátor jelelétében is. Ezzel szemben, ha a kétfázisú rendszert szétválasztjuk és a szerves fázist a víznyomoktól szilikonozott szűrőpapíron történő átszűrésel megszabadítjuk, az oxidáció sebessége tetemesen megnő. A tapasztalt hatás érthető, mert víz jelenlétében a kissé poláris hidroperoxid hidratálódván alig léphet kölcsönhatásba a meglehetősen hidrofób fá.zis-transzfer katalizátor ionpárokkal, illetve a nemionos tenzidmolekulákkal. A vizes fázis pH ja ugyancsak befolyásolja az oxidáció sebességét, pH = 3 esetén gyorsabb az oxidáció, mint semleges vizes fázis esetén.



6. ábra. A víz és a vizes fázis pH jának hatása a szénhidrogének kationos fázis-transzfer reagen-szekkel katalizált oxidációjára

Kísérleti feltételek: vizes fázis: 2.5 cm³ víz beállítva a kívánt pH-ra, a szerves fázis: 5.50 cm³ klórbenzolban oldva 36.7 mmol szénhidrogén + 0.05 mmol fázis-transzfer reagens + 0.1 mmol tert-butil-hidroperoxid

- 1: vizes és szerves fázis együtt, pH = 7
- 2: vizes és szerves fázis együtt, pH = 3
- 3: szilikonozott papíron szűrt szerves fázis, pH = 7
- 4: szilikonozott papíron szűrt szerves fázis, pH = 3

Köszönetnyilvánítás

Köszönetünket fejezzük ki Dr. Dékány Imre professzornak és Haraszti Tamás okl. fizikus, doktorandusznak (JATE, Kolloidkémiai Tanszék) a dinamikus fényszórás mérések elvégzéséhez nyújtott szíves segítségükért.

A munka az OTKA 27/1991 és T 16138/1995 számú szerződések támogatásával készült.

Összefoglalás

A ciklohexén, a tetralin és a kumol autooxidációját vizsgáltuk nem-ionos, anionos és kationos felületaktív anyagok jelenlétében. Úgy találtuk, hogy a nem-ionos tenzidek $3 < \text{HLB} < 13$ tartományban gyorsítják, míg a határokon kívüleső HLB értékeknél gátolják az oxidációt. Az anionos tenzidek csak protonált formájukban hatásosak, Na-sóik inhibitorok. A kationos tenzidek apoláris szerves fázisban jelentős gyorsító hatásúak, míg kétfázisú rendszerben (ha vizes fázis is jelen van) gyorsító hatásuk jelentéktelenre csökken. A fázis-transzfer reagensek hajlamosak az ön-asszociációra, ezért koncentrációjuk növelése csak egy határig növeli az oxidáció sebességét ($< 10^{-3} \text{M}$), nagyobb koncentrációknál az aktivitás vagy állandósul, vagy csökken. Úgy gondoljuk, hogy a felületaktív anyagok a szénhidrogénekben dioxigén hatására képződő hidroperoxiddal való elektrosztatikus ill. H-híd kölesőnhatás révén fejtik ki gyorsító hatásukat.

Summary

The autoxidation of cyclohexene, tetralin and cumene was investigated in the presence of non-ionic, anionic and cationic phase-transfer reagents. The non-ionic surfactants are active oxidation catalysts in the range of $3 < \text{HLB} < 13$, but at remote HLB values they act as inhibitors. The anionic surfactants are all active when present in protonated form, but their Na-salts are inhibitors. Cationic surfactants are effective catalysts in the non-polar organic phase but they lost their activities in biphasic system (when separate aqueous phase is also present). The phase-transfer reagents are prone to self association, consequently the rate of oxidation will increase up to a given value when their concentration is increased up to about 10^{-3}M and from then on their activities remain either constant or decrease. It is thought that surfactants exert their catalytic effects via electrostatic interaction or H-bond formation (in the case of non-ionic surfactants), respectively, with hydroperoxide formed during the primary oxidation of hydrocarbons present.

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

A HŐKEZELÉS SZEREPE AZ AKTÍVSZÉN SZERKEZETÉNEK KIALAKULÁSÁBAN

BÓTA ATTILA, VALYON JÓZSEF*, PÁLINKÁS GÁBOR*, NAGY LAJOS GYÖRGY

Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, H-1111 Budapest, Műgyetem rkp. 3.

*MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, H-1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67.

Az aktívszén adszorbensek széleskörű felhasználását változatos szorpciós tulajdonságai teszik lehetővé. Ezeket a tulajdonságokat az előállításnál felhasznált alapanyag és a gyártástechnológia megválasztásával tág határok között változtathatjuk, azaz az adszorbens pórusméret-eloszlását, fajlagos felületét és felületének kémiai jellemét az adszorpciós feladat követelményei szerint alakíthatjuk ki. Alkalmas eljárással, adott esetben csak összetett fizikai-kémiai kezelések sorozatával, elvben bármilyen nagy széntartalmú alapanyagból kívánt tulajdonságú aktív szenet lehet készíteni [1]. Ugyanakkor, annak figyelembevételével, hogy a legegyszerűbb technológiát követve, egy kiindulási anyagból, annak összetételének, morfológiájának és mátrixszerkezetének megfelelő tulajdonságú termék keletkezik, különféle igényeket kielégítő aktív szénnek gyárthatók.

Az aktívszén-gyártás folyamatában lényegében egy elszéneseítési és egy aktiválási lépést különböztethetünk meg. Az első lépésben a széntartalmú alapanyagot levegőtől elzárt térben pirolizálják. A visszamaradó magas széntartalmú anyagot, amit karbonizátumnak, vagy röviden koksznak is szoktak nevezni, napjainkban leginkább az ún. gázaktiválással alakítják aktív szén termékké. Gázaktiválásnál a kokszot magas hőmérsékleten (800-1000 °C) vízgőzzel, szén-dioxiddal vagy, ipari eljárásoknál, többnyire a kettő elegyével, például füstgázzal, kezelik. A kezelés során párhuzamosan két folyamat játszódik le: (a) a szilárd szénváz és az aktiváló gáz közötti határrétegben a széntartalom egy része gázalakú termékekké alakul (elgázosodik illetve kiég), (b) az amorf szén grafityszerű szerkezeti elemeket tartalmazó szemikristályos egységekbe rendeződik [2,3]. A grafitosodási folyamatot, mely lényegében minden széntartalmú anyag hevítésénél végbemehet, röntgendiffrakciós vizsgálattal lehet nyomonkövetni [4]. A kiégett szénrészek helyén alakul ki az aktív szén sajátos pórusrendszere. Az amorf részek gázzá konvertálódását krisztallitrészek és végül egész krisztallitok elgázosodása követi. A pórusok méretét nagyrészt a kiégett részek kiterjedése határozza meg [5]. Kezdetben

kisebb krisztallitok és krisztallitrészek, majd nagyobb konverzióknál, egyre nagyobbak gázosodnak el, azaz a pórusméret függ a szén gázzá konvertálásának mértékétől [6].

Az feldolgozható alapanyagok eredetüket és ennek következtében struktúrájukat, textúrájukat és kémiai összetételüket tekintve is rendkívül sokfélék lehetnek. Ez egyik oka annak, hogy az aktiválás módja és a kapott szén szerkezet közötti általános összefüggések ismeretében sem lehet megmondani, hogy egy adott alapanyagból kiindulva pontosan milyen műveletekkel és milyen körülmények között lehet kívánt tulajdonságú aktív szenet előállítani [7]. A csonthéjas gyümölcsök magva előnyös alapanyag, mivel a magokból történő aktív szén-gyártás, pirolízissel előállított intermedierjében, a kokszbán, a széntartalom nagy, a hamualkotók koncentrációja pedig viszonylag kicsi [8].

A termék tulajdonságait jelentős mértékben befolyásolja a karbonizálási lépésben keletkező kokszt krisztallitszerkezete, grafitosodásának mértéke, illetve a karbonizálást követő kezelés(ek) körülményei. Kézbentartott aktiválás mellett, maghéj alapanyagból kiindulva, röntgendiffrakciós és adszorpciós módszereket alkalmazva tanulmányoztuk az aktiválást megelőző és az aktiválást követő hőkezelés hatását az aktív szén termék pórusszerkezetére. Megállapítottuk, hogy termikus kezeléssel módosítható a kokszt krisztallitszerkezete, de megváltoztatható az aktivált szén szerkezete is. Jelen közleményünkben ezeknek a vizsgálatainknak az eredményeiről számolunk be.

A nitrogénadszorpciós izotermán alapuló szerkezetvizsgálatok eredményét befolyásolja, hogy a szerkezeti jellemzőket – fajlagos felületet, a pórusméretet, a pórustérfogatot és a térfogat pórusméret szerinti eloszlását – milyen adszorpciós modell alapján, illetve módszerrel számítjuk. Mintáink jellemzését az adszorpciós izotermák elemzésére szolgáló módszerek közül néhány jellegzetes eljárást kiválasztva végeztük el. Az alkalmazott eljárásokat röviden ismertetjük, a különböző módszerekkel kapott eredményeket pedig egymással és a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeivel összevetve értékeljük. Megállapítottuk, hogy az előállítási módszer változtatásával előidézett szerkezeti különbségek esetenként nem nagyobbak, mint a mérési adatok feldolgozására alkalmazható módszerek különbözőségéből eredő bizonytalanság. Ugyanakkor egy választott adszorpciós modell és egy arra épülő számítási módszer alkalmazásával, a kapott jellemzők alapján a szerkezeti különbségek összehasonlító elemzése egyértelműen elvégezhető.

Kísérleti rész

1. Az alapanyag termoanalitikai vizsgálata

Az aktív szén szerkezetének kialakulását kiindulási anyagként kajsziparack (*Armeniac vulgaris*) maghéjat használva vizsgáltuk.

A szárított maghéjat <0.2 mm-es szemcseméretűre őröltük és Derivatograph Q-1500 típusú (MOM, Budapest) termomérleget használva, nitrogénatmoszférában, $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ felfűtési sebességet alkalmazva meghatároztuk TG, DTG és DTA görbéit.

2. Az aktívszén előállítása

200 g szárított kiindulási anyagot acél reaktorban, $100\text{ dm}^3/\text{óra}$ s nitrogénöblítés mellett $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perces}$ felfűtési sebességgel $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hevítettünk és további 30 percen át ezen a hőmérsékleten tartottunk. Az aktiváló kezeléshez a kapott, elszenesedett anyagot formázás nélkül, aprítással és szitálással készítettük elő.

A karbonizátum megfelelő mechanikai szilárdságú, $1.4\text{--}2.8$ mm-es szitafrakciójából 10 g-ot forgatott kvarcreaktorban, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, $1:1$ molarányú $50\text{ dm}^3/\text{óra}$ s sebességgel áramló vízgőz-nitrogén eleggyel érintkeztetve, 30 perces, vagy 60 perces aktiválási időt alkalmazva aktiváló kezelésnek vetettünk alá [9].

Az aktívszén szerkezetét és tulajdonságait az elszenesített anyag aktiválást megelőző hőkezelésével, vagy a már aktivált készítmény utólagos hőkezelésével módosítottuk. Kvarcbeütés kemencét használtunk és a hőkezelést $10\text{ dm}^3/\text{óra}$ s nitrogénáramban 2 órán át végeztük. A kezelés hőmérsékletét $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ban határoztuk meg, mivel ez az a legnagyobb hőmérséklet, amit az aktívszén-gyártásnál általában használatos berendezésekkel még el lehet érni.

A vizsgált minták azonosító jele megadja a készítmény előállításánál alkalmazott műveleteket és azok sorrendjét. A jelben K a karbonizálásra, HK a hőkezelésre, míg az A és az azt követő szám az aktiválásra és annak percben megadott időtartamára utal. (Például, a K-HK-A-30 jel azt jelenti, hogy a mintát karbonizálás után hőkezeltük, majd 30 percig aktiváltuk.)

3. Az aktívszén szerkezetének jellemzése

3.1. Jód- és metilénkék adszorpció

Az aktívszének adszorpciós tulajdonságait a műszaki gyakorlatban általában alkalmazott, szabványos vizsgálattal, a jód- és a metilénkék-szám meghatározásával minősítettük [10,11]. A szám az oldatból megkötődő jód, vagy metilénkék mennyiségét adja meg mg/g , illetve $\text{g}/100\text{g}$ egységekben.

3.2. Gázadszorpciós mérések

Térfogatos adszorpciós módszerrel, a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (77 K) meghatároztuk az aktívszén készítmények nitrogénadszorpciós izotermáját. Mérés előtt a mintákat $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, 4-5 napon át evakuáltuk, azaz olyan előkezelési körülményeket választottunk, melyek között az aktívszén megőrizte előállítás során kialakult szerkezetét.

Az adszorpciós izotermákból kiszámítottuk a fajlagos felületet, a pórustérfogatot és a pórustérfogat pórusméret szerinti eloszlását [12-18].

3.3. Röntgendiffrakciós vizsgálatok

Az atomi méretű centrumokon lejártszódo röntgensugár-szóródás, azaz a nagyszögű szórás minőségi vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy az egyes aktívszén készítmények az amorf szerkezet és a szabályos grafitstruktúra két véglete között helyezkednek el. A diffraktogramm, illetve egyes reflexiók intenzitásának és szélességének analizálásával meghatároztuk a grafitrétegek rácssík-távolságait és a rétegekből felépülő nagyobb szerkezeti egységek átlagos kiterjedését [19-20]. A méréseket Seifert-gyártmányú diffraktométerrel LiF egykristályon monokromatizált $\text{MoK}\alpha$ -sugárzás ($\lambda=0.071$ nm) alkalmazásával végeztük. A szórt sugárzást proporcionális számlálócsővel regisztráltuk az $s=(2/\lambda)\sin\theta/2$ kifejezéssel definiált $0 < s[\text{nm}^{-1}] < 24$ szórásváltozó tartományban.

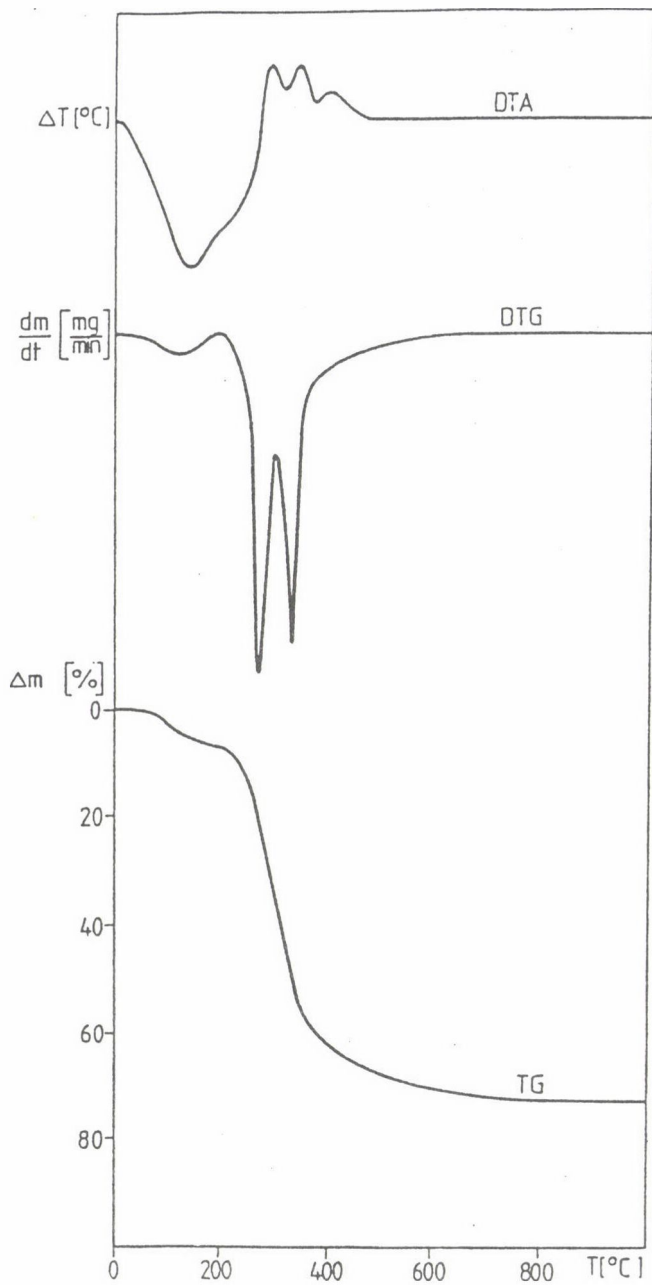
A kisszögű szórás kolloidméretű inhomogenitások előfordulására érzékeny. Mérése lehetővé teszi a szemcse és a pórusok átlagos méretének és a minta fajlagos felületének meghatározását [24-25]. A kiszögű röntgenszórás intenzitását a szórásszög függvényében, Cu $\text{K}\alpha$ -sugárforrást ($\lambda=0.1542$ nm) és Kratky-típusú (Anton Paar, Austria) kisszögű kamerát használva $10^{-2} < s[\text{nm}^{-1}] < 1$ szórásváltozó tartományban mértük.

Mindkét diffrakciós mérésnél traszmissziós elrendezést és automatikus, léptetőmotoros üzemmódot alkalmaztunk. A mintákat 10 μm -es átlagos szemcseméretű porrá őröltük és Mylar-fóliával fedett, 1 mm vastagságú mintatartóba zártuk.

Kísérleti eredmények

A termoanalitikai vizsgálat kísérleti körülményei megfelelnek, az aktívszén készítés karbonizálási lépésénél használt körülményeknek, ezért az 1. ábra alkalmas az elszénesezési folyamat néhány jellegzetes vonásának bemutatására. A kiindulási anyag, a kajsziparack maghéj, lignin és a cellulóz komponensei iners atmoszférában exoterm folyamatokban bomlanak el. A 200 °C körül kezdődő és 700 °C körül befejeződő, jelentős tömegcsökkenéssel járó karbonizálódás szilárd maradéka a bemért, légszáraz anyag tömegének 24 %-a.

Gázaktiváláskor, illetve a gázaktiválás előtt, vagy után alkalmazott termikus kezeléskor egyes szénrészek elgázosodnak. A szén említett műveletekben bekövetkező tömegváltozását az 1. táblázatban adjuk meg. A karbonizátum aktiváláskor bekövetkező tömegcsökkenése jelentős mértékben függ az aktiválási időtől, illetve attól, hogy a karbonizátum az aktiválást megelőzően átesett-e termikus kezelésen. A tömegcsökkenés lényegesen nagyobb egy aktiválást megelőző, mint egy aktiválást követő hőkezeléskor. Hőkezelést követő aktiváláskor viszont az elgázosodás kisebb mértékű, ami



1. ábra. Sárgabarack magháj őrlemény termoanalitikai görbéi. Szemcseméret $<0,2$ mm, nitrogénatmoszféra, 10 °C/perc felfűtési sebesség.

1. táblázat.

A karbonizátum, illetve az aktivált szén hőkezelésének hatása a nyert aktívszén tömegére.^a

Aktívszén termelés, tömeg %	A minta jele					
	K-A-30	K-A-30 -HK	K-HK -A-30	K-A-60	K-A-60 -HK	K-HK -A-60
A közttermék tömegére vonatkoztatva ^b	-	96,7	92,2	-	95,8	92,4
A karbonizátum tömegére vonatkoztatva	78,1	75,5	82,4	60,5	58,0	73,7

^a A 700 °C-on, nitrogénben, 30 percen át karbonizált anyagot (K) 900 °C-on, 30 vagy 60 percig 1:1 vízgőz-N₂ molarányú gázeleggyel aktiváltuk (A-30 vagy A-60). További műveletként, aktiválás előtt vagy után N₂-ben 2 órán át 1250 °C-on hőkezeltük (HK).

^b A közttermék a hőkezelés előtt a K-A-30 vagy a K-A-60, aktiválás előtt a K-HK minta.

végeredményben arra vezet, hogy a hőkezelt és aktivált karbonizátum tömegvesztése kisebb, mint a termikusan nem kezelt, vagy csak aktiválás után hőkezelt mintáké.

A kezelés módja, az elgázosítás mértéke és az aktívszén szerkezete közötti összefüggések tisztázásához, ezen belül a termikus kezelés során lejátszódó folyamatok megértéséhez, szükség van a készítmények strukturális és texturális sajátosságainak mélyreható megismerésére. Az összetettebb röntgendiffrakciós és adszorpciós szerkezetvizsgálati módszerek mellett hasznosak az egyszerűbb minősítő vizsgálatok is, például a metilénkék- és a jódszám meghatározás.

2. táblázat.

Az aktivált minták fajlagos felülete és adszorpciós kapacitása

Minta	K-A-30	K-A-30- HK	K-HK -A-30	K-A-60	K-A-60 -HK	K-HK -A-60
S _L , m ² /g ^a	570	340	350	1200	870	860
S _{BET2} ^b	-	-	-	930	-	-
S _B ^c	740	200	470	980	740	750
S _{BET1} ^d	700	230	440	920	700	690
S _t ^e	630	180	330	940	620	700
I ₂ , mg/g ^f	750	250	340	1060	650	740
MK, g/100g ^g	3,0	1,0	1,0	14,0	7,2	7,3

^a A Langmuir-modell alapján,

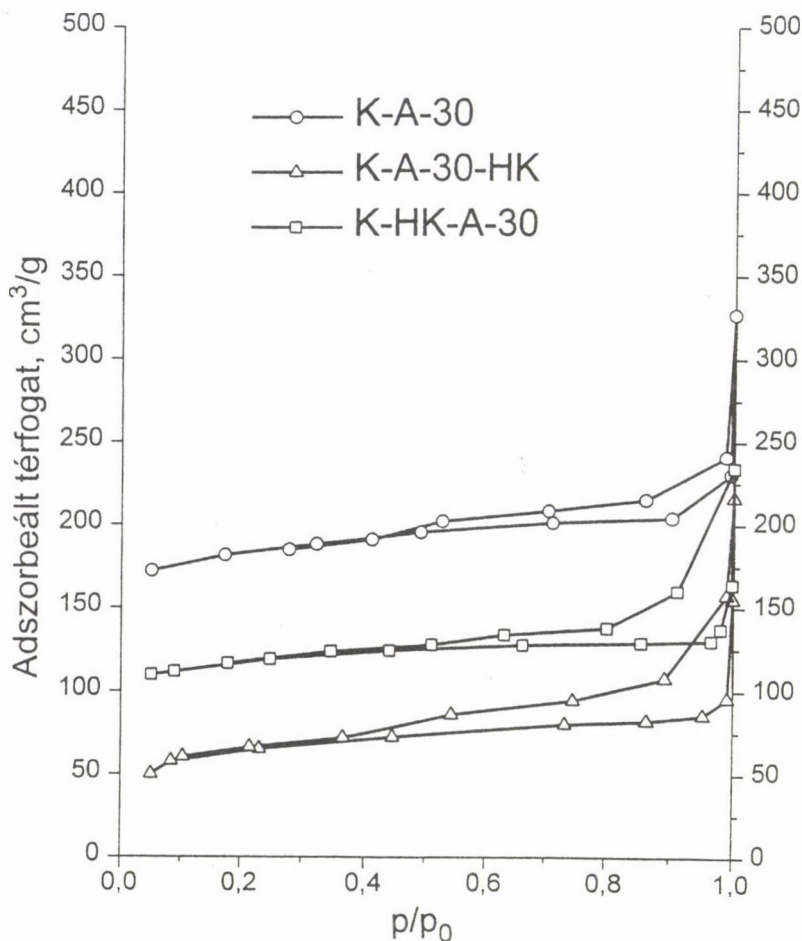
^b a BET egyenlet alapján,

^c a "B" pont alapján,

^d az "egyponos BET-módszer" alapján,

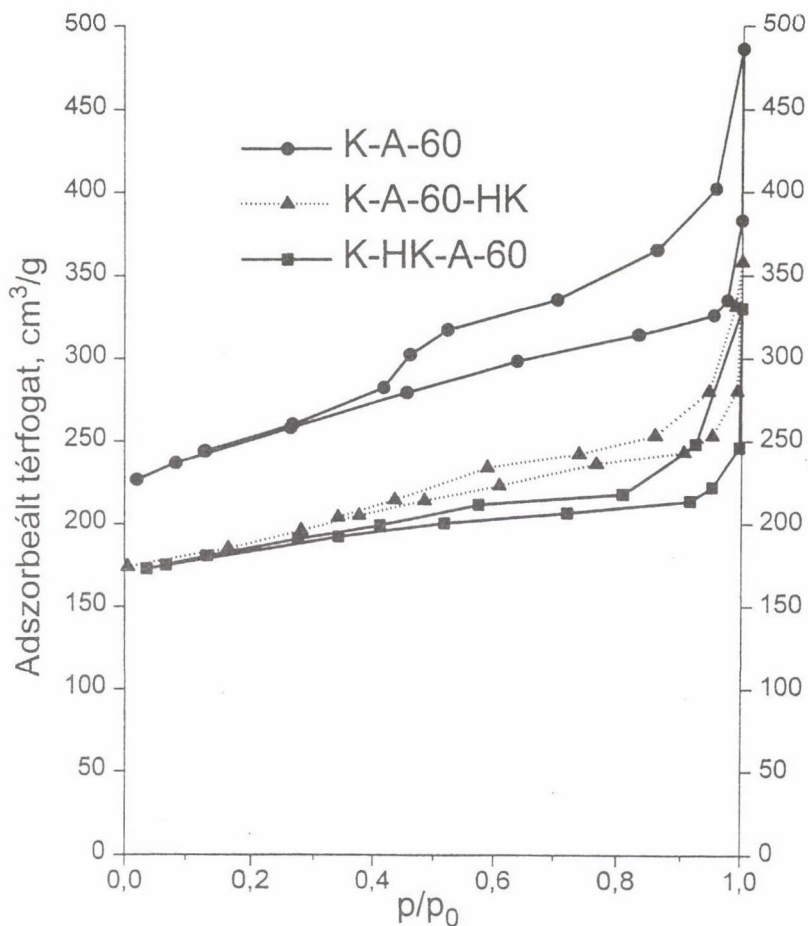
^e a v(t), a rétegvastagság függvényében adszorbeált anyagmennyiség alapján meghatározott fajlagos felületek.

^{f,g} A szabványban [10,11] rögzített körülmények mellett meghatározott jódszám illetve metilénkék adszorpciós kapacitás.



2a. ábra. Pirolizálással elszenesített maghéjból (K) 1250 °C-os hőkezeléssel (HK) 30 perces 900 °C-on, vízgőz-nitrogén eleggyel végrehajtott aktiválással (A-30) előállított aktívszén készítmények cseppfolyos nitrogén hőmérsékletén (-196 °C) meghatározott nitrogénadszorpciós izotermái. A kezelések sorrendje a jelzések sorrendjének felel meg.

Az adszorptívumok eltérő molekulaméretéből következik, hogy a metilénkék-szám elsősorban metilénkék nagyobb molekulái számára is hozzáférhető, mezo- és makropórusok (az r_p pórusugár >1.6 nm), míg a jódszám az adott esetben mikropórusokat ($r_p < 1.6$ nm) is tartalmazó aktívszén teljes fajlagos felületével arányos. A szokványos, nitrogénadszorpciós módszerrel meghatározott, m^2/g -ban kifejezett fajlagos felület számértéke rendszerint nem, és ezzel összhangban, az általunk minősített mintáknál sem különbözik lényegesen a sokkal egyszerűbben meghatározható jódszámtól (2. táblázat).



2b. ábra. Pirolizálással elszénesített maghéjból (K) 1250 °C-os hőkezeléssel (HK) 60 perces 900 °C-on, vízgőz-nitrogén eleggyel végrehajtott aktiválással (A-60) előállított aktívszén készítmények cseppfolyos nitrogén hőmérsékletén (-196 °C) meghatározott nitrogénadszorpciós izotermái. A kezelések sorrendje a jelzések sorrendjének felel meg.

A 2. ábrán megadott nitrogénadszorpciós izotermák alapján számítottuk ki a minták fajlagos felületét és jellemeztük pórusszerkezetüket. A mikropórusok kis relatív nyomásokon ($p/p_0 < 0.2$) telítődnek adszorptívummal. Nagyobb nyomásoknál a mezo- és makropórusokban lejátszódó ad- és deszorpciós jelenségek válnak meghatározóvá. Utóbbi folyamatok eredményeként alakul ki az izotermákon jelentkező jellegzetes hiszterézishurok.

A vizsgált aktívszén készítményeknél, a mikropórus-telítődést eredményező nyomásoknál elhanyagolhatóan csekély a mezo- illetve makropórusok felületén adszorbeálódó gázmennyiség. Úgy találtuk, hogy az izotermák kezdeti szakasza formálisan, kielégítő pontossággal írható le egy Langmuir-típusú izoterma egyenlettel. Megha-

tároztuk az egyenlet állandóit. Az adszorbeált mennyiség mértékegységű állandó alapján – ami az unimolekulás rétegben megkötődő gázmennyiségnek felelne meg, ha a Langmuir-modell feltételei teljesülnének – anélkül, hogy a vizsgált rendszerekre bármely állandónak a Langmuir-modellből következő fizikai-kémiai jelentést tulajdonítanánk, az adszorbensek jellemzésére, ismert módon, fajlagos felületet számítottunk ki (2. táblázat, S_L). A fajlagos felület meghatározás nitrogénadszorpcios izotermán alapuló, általánosan alkalmazott módszerénél a számításhoz az izotermát leíró BET-egyenlet állandóira van szükség. Mivel a mikropórusos adszorbensek izotermái általában nem, vagy csak igen igen szűk nyomástartományban adhatók meg a BET-egyenlettel, az egyenlet állandói és a fajlagos felület is csak nagy bizonytalansággal határozható meg. Aktivszén készítményeink közül csak K-A-60 jelű mintánk izotermájának egy szakaszát tudtuk az egyenlettel kielégítő pontossággal leírni és a minta fajlagos felületét meghatározni (2. táblázat, S_{BET2}). Gyakran az u.n. "egypontos BET-módszert" alkalmazzák, mert a módszer csak egyetlen összetartozó nyomás-adszorbeált mennyiség adatpár meghatározását kívánja meg. Ugyanakkor a BET egyenlet adott esetben megalapozatlan használata miatt a felület meghatározás hibája igen nagy is lehet. Összehasonlításképpen a 2. táblázatban megadjuk az izoterma nulla pontja és egy körülbelül $p/p_0=0,2$ nyomáshoz tartozó mérési pont alapján, az "egypontos" módszerrel számított felületeket is (S_{BET1}). Az eredményeket a jól ismert "B-pont" módszerrel számított eredményekkel hasonlítjuk össze (v. ö. 2. táblázat, S_L , S_{BET1} és S_B).

Az aktiválási idő növelésével a fajlagos felület minden esetben növekedett. Az aktiválást megelőző, vagy követő hőkezelés hatására a kapott aktivszén termékek fajlagos felülete kisebb lett, mint az ugyanolyan aktiváló kezelésnek alávetett, de nem hőkezelt mintáké. A metilénkék-számban megfigyelhető különbségek arra utalnak, hogy a kezelések során metilénkék molekulák számára hozzáférhető mezopórusos szerkezet is átalakult.

A nitrogénadszorpcios izotermán alapuló fajlagos felület meghatározás szokásos módszerei, mint bemutattuk (2. táblázat), a mikropórusos adszorbensekre csak nagy bizonytalansággal alkalmazhatók. A számított felület fizikai jelentése, nem több, mint egy egyenértékű felületként kifejezett jellemző adszorpció kapacitás. A mikropórusos adszorbensek adszorpció izotermáinak, különösen az aktív szén izotermáinak, megadására és a mikropórusok adszorpció kapacitásának meghatározására elterjedten alkalmazzák a Dubinin és munkatársai [14] munkásságához kötődő, ún. pórustelítődési elméletből következő, termodinamikai alapokon nyugvó, félempirikus izotermaegyenletet. Az izotermaegyenlet legáltalánosabb formában a következőképpen adható meg:

$$m / m_0 = v/v_0 = \exp[-(\varepsilon/E)^n]. \quad (1)$$

Az (1) egyenletben m a mikropórusokban, adott p/p_0 relatív nyomáson adszorbeált anyagmennyiséget jelenti, ε pedig az egyensúlyi nyomáshoz tartozó adszorpciós potenciált (a $-\Delta G$ differenciális, moláris, adszorpciós szabadentalpia változást), ami közelítőleg az

$$\varepsilon = -\Delta G = RT \ln p_0/p \quad (2)$$

összefüggésből számítható. Az (1) egyenlet állandói: m_0 , a mikropórusokban a telítési nyomáson adszorbeált anyagmennyiség, E , az u. n. karakterisztikus energia, és n , kis egész szám. $\ln(m)$ értékeit ε^2 függvényében ábrázolva ($n=2$) jelen munkában vizsgált izotermák kis relatív nyomásokhoz ($p/p_0 < 0,1$) tartozó mérési pontjai közelítőleg egy egyenesre estek, jelezve, hogy (1) egyenlet alkalmas az izoterma kis nyomásokhoz tartozó szakaszának megadására (3. ábra). Az adszorbensek jellemzésére alkalmas állandókat (m_0 és E) az egyenesek meredekségéből és tengelymetszetéből számítottuk (3. táblázat). Az adszorbátum folyadéktérfogata (v és v_0), ami közelítőleg a megfelelő nyomáson telítődő pórusok térfogatával vehető azonosnak, az adszorbátum sűrűségének ismeretében határozható meg. A 3. táblázatban közölt v_{mik} mikropórus térfogatókat m_0 adszorpciós kapacitásokból és az atmoszféra nyomás alatti folyékony nitrogén sűrűségéből számítottuk, azaz a mikropórus térfogatot ezzel a folyadéktérfogattal, v_{L_0} -al, tekintjük egyenlőnek, feltételezve, hogy $v_{\text{mik}} \approx v_0 \approx v_{L_0}$. A mikropórus térfogatok az aktivszenek texturájában meglévő különbségeket a fajlagos felületekkel összhangban tükrözik (3. táblázat).

3. táblázat.

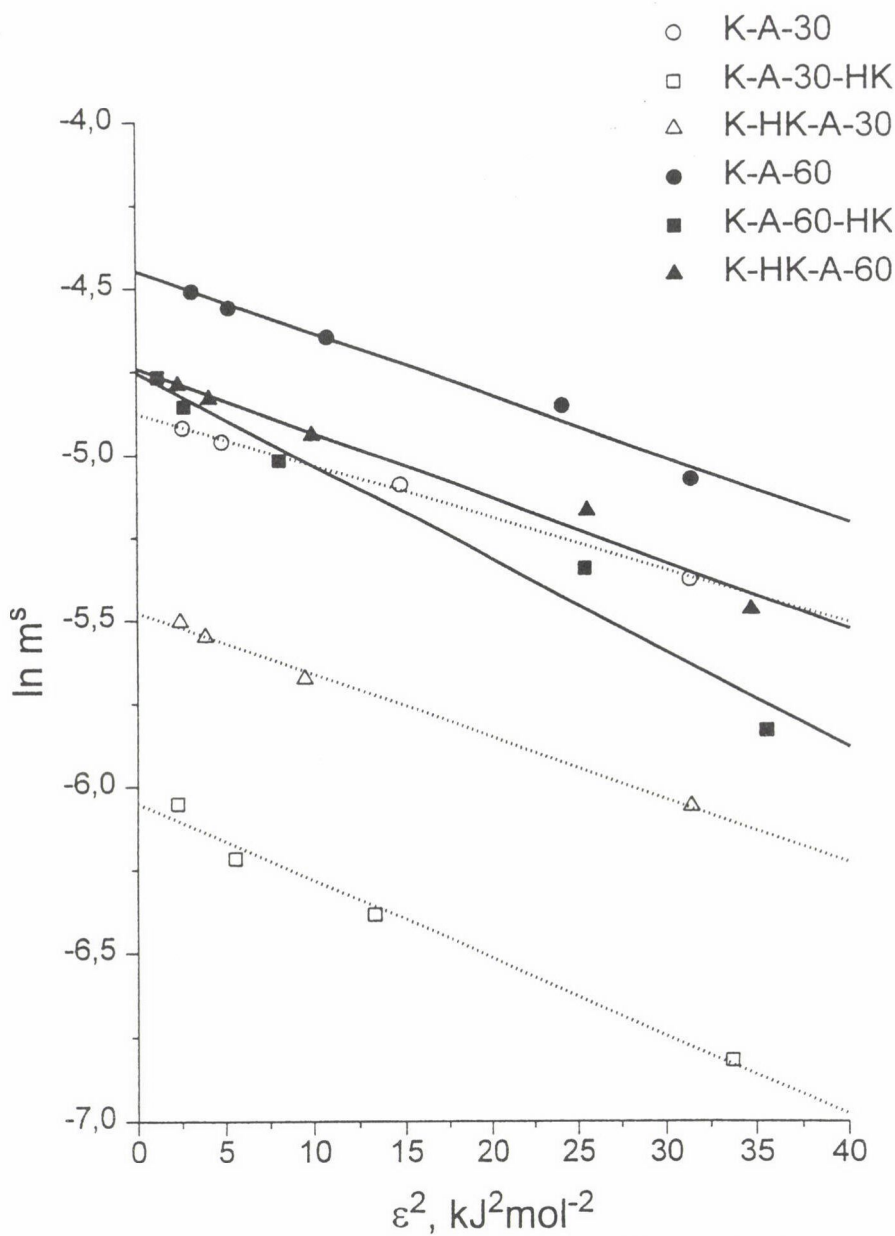
Az aktivált minták mikropórusos szerkezetének jellemzői

Minta	K-A-30	K-A-30 -HK	K-HK -A-30	K-A-60	K-A-60 -HK	K-HK -A-60
$E \pm 0,02$, kJ/mol ^a	8,17	6,64	8,10	7,91	5,74	7,83
$v_{\text{mik}} \pm 0,01$ cm ³ /g ^b	0,26	0,08	0,14	0,40	0,30	0,29
$r_{50\%}$, nm ^c	0,41	0,47	0,43	0,42	0,49	0,44
$t_{50\%}$, nm ^d	0,44	0,59	0,56	0,37	0,51	0,41

^{a,b} A Dubinin-Raduskevich egyenlet (1) linearizált formája (3. ábra) alapján meghatározott karakterisztikus energia, valamint mikropórustérfogat.

^c A Spitzer-Kadlec módszerével számított póruseloszlási görbékéből (6. ábra) leolvasott, a mikropórusok 50%-os telítődéséhez tartozó mikropórus sugár.

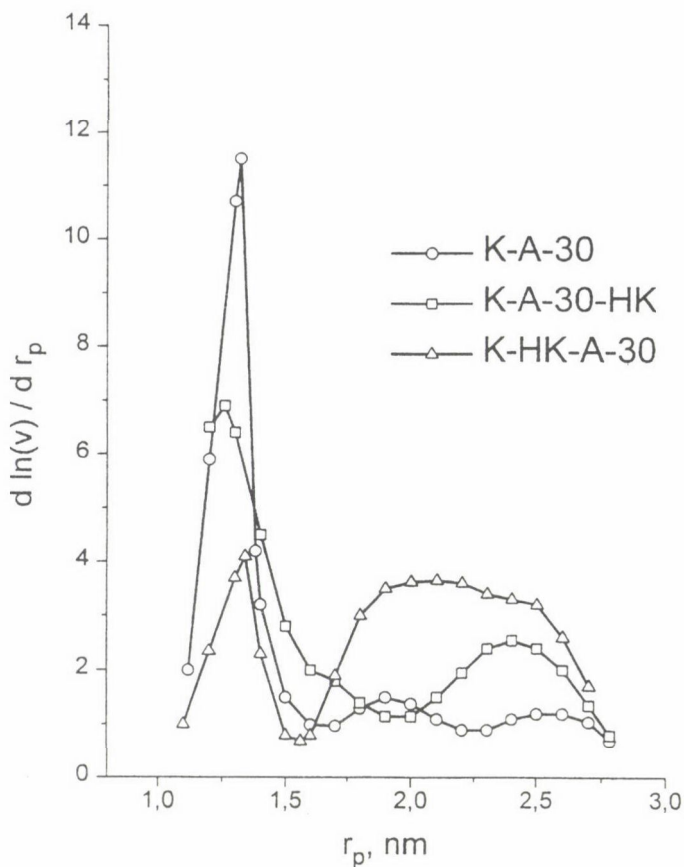
^d A pórusok 50%-os telítődéséhez tartozó rétegvastagság.



3. ábra. A 2. ábra szerinti adszorpciós izotermák kis nyomásokhoz tartozó szakasza az (1) egyenlet linearizált alakjának megfelelő ábrázolásban ($n=2$).

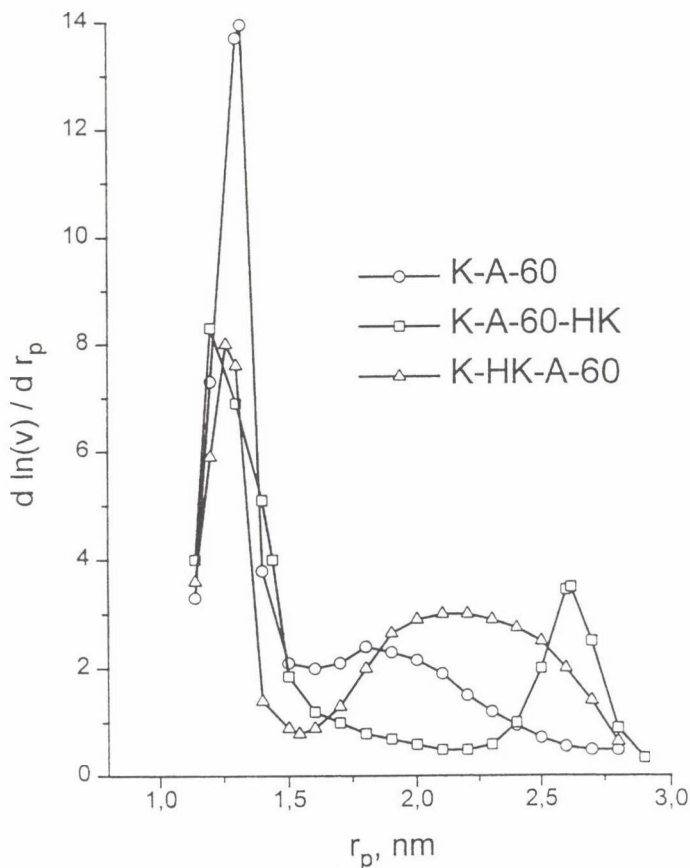
A termikus kezelés szerkezeti hatásának részletesebb elemzése végezhető el a pórustérfogat pórusméret szerinti eloszlásának (a póruseloszlásnak) az ismeretében. A mezopórusok eloszlásának meghatározásánál, a szokásos módon, a deszorpciós egyensúly adataiból indultunk ki és a kapilláris párolgás leírására alkalmas modellre épülő, táblázatos integrálási módszerek egy változatát, Orr és Dalla Valle módszerét használtuk [18]. A különböző számítási módszerek abból indulnak ki, hogy megfelelő korrekciók elvégzése után a pórusokból deszorbeálódó gáz térfogatából meg lehet kapni a pórustérfogatot, a Kelvin-egyenlet alkalmazásával pedig ki lehet számítani a jellemző pórusméretet. A korrekció, melyet számos, többé-kevésbé különböző eljárást alkalmazva lehet elvégezni, lényegében azt veszi figyelembe, hogy a kapilláris párolgással kiürülő pórusok felületén egy adszorbeált réteg marad vissza, ami az egyensúlyi nyomás csökkentésekor vékonyodik. Következésképpen a deszorbeált gáz mennyisége közvetlenül nem adja meg a kiürülő pórusok térfogatát, a Kelvin-sugár pedig a kiürülő pórus tényleges sugarát. A póruseloszlás számításhoz a valóságos pórusokat rendszerint geometriailag egyszerű pórusokkal helyettesítik. Szükség van továbbá az adszorbeált rétegvastagság és a relatív nyomás összefüggésére, az u. n. t -függvényre. Jelen munkában hengeralakú pórusokat tételeztünk fel, t -függvényként pedig a viszonylag egyszerű, Halsey-egyenlet néven ismert összefüggést használtuk. A számítás eredményeként kapott eloszlásgörbékét a 4. ábrán adjuk meg.

Az adszorbeált nitrogén folyadéktérfogata (v_L) kielégítő pontossággal adja meg az adott nyomáson telítődő mikropórusok térfogatát, viszont a mikropórusok méret szerinti eloszlásának meghatározásánál nehézséget okoz, hogy az adszorptívum nyomása és a telítődő pórusok mérete közötti összefüggés egyértelműen nem ismert. A probléma egyik lehetséges megközelítésénél abból indulnak ki, hogy a nyomás növelésekor a mikropórusok falán egy adszorbeált réteg mindaddig vastagodhat mígnem a pórus telítődik. Az adszorbeált mennyiség ennek megfelelően arányos a réteg vastagságával és annak a felületnek a nagyságával, melyen az adszorpció lejátszódik. Ha a réteg vastagodását a pórus mérete nem korlátozza, például sík felületeknél, a fajlagos adszorbeált mennyiséget (v_L , vagy m értékét) az adszorbátum rétegvastagságának függvényében (t) ábrázolva ($v(t)$ -függvény) egyenest kapunk, melynek meredeksége a fajlagos felülettel arányos. Pórusos adszorbenseknél az adszorbeált réteg csak a legkisebb nyomásoknál vastagodhat a teljes felületen, hiszen egyes pórusok telítődésével az adszorpcióra rendelkezésre álló felület egyre kisebb lesz. Végeredményben azt tapasztaljuk, hogy $v(t)$ -függvény t -tengely irányába lehajlik. (Nagyobb nyomásoknál a kapillárkondenzáció miatt a $v(t)$ -függvény a kezdeti egyenes szakasz meredekségénél meredekebben is emelkedhet.) A $v(t)$ -függvény adott t pontjához húzott érintő meredeksége tehát arányos a még nem telítődött pórusok felületével, t pedig a pórus méretét adja



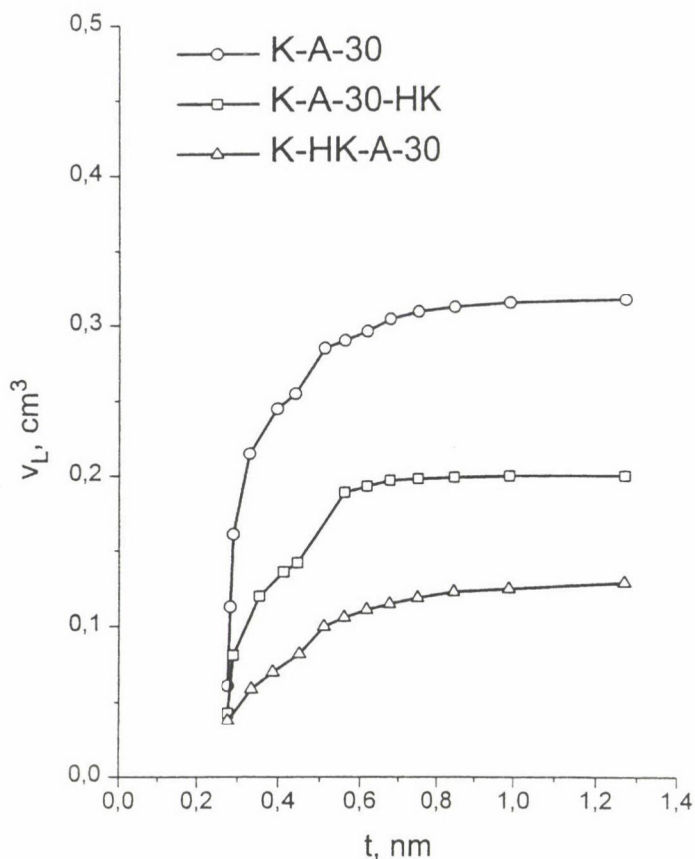
4a. ábra. Az aktiváló és/vagy hőkezeléssel előállított aktív szén minták mezopórusos szerkezetét jellemző póruseloszlás görbék. Az eloszlásgörbék a 2a ábra szerinti nitrogénadszorpció izotermák deszorpció ágát felhasználva Orr és Dalla Valle módszerével [18] számítottuk.

meg, azaz a $v(t)$ függvény alapján megadható a pórusfelület pórusméret szerinti eloszlása és egyszerű geometriájú, például hengeralakú, pórusokat feltételezve számítani lehet a pórustér fogat pórusméret szerinti eloszlását is. A $V(t)$ -függvény elemzésén alapuló póruseloszlás meghatározási eljárások alapvetően kvalitatív, némely tekintetben pedig kvantitatív ismereteket szolgáltatnak a pórusos anyagok összetett texturájáról. A kvalitatív jelleg oka részben az, hogy a jellemezni kívánt mikropórusos anyagra a korrekt t -függvény nem ismert, mivel meghatározása az önnmagában is korlátozott érvényességű BET-modellen alapul.



4.b ábra. Az aktiváló és/vagy hőkezeléssel előállított aktívszén minták mezopórusos szerkezetét jellemző póruseloszlás görbék. Az eloszlásgörbéket a 2b ábra szerinti nitrogénadszorpciós izotermák deszorpciós ágát félhasználva Orr és Dalla Valle módszerével [18] számítottuk.

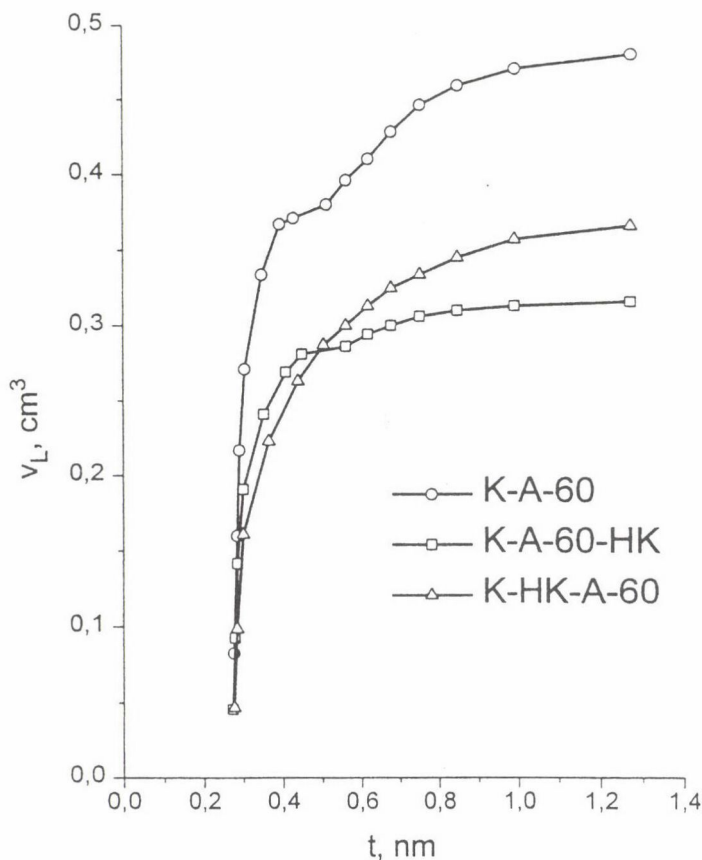
A vizsgálatunk tárgyául szolgáló aktívszének mikropórus szerkezetének jellemzésére az 5. ábrán megadjuk a minták $V(t)$ -függvényét. A mezopórus-eloszlás számításánál is használt Halsey-összefüggést használtuk t -függvényként. A módszer alapvetően kvalitatív jellege miatt a görbéket nem számítottuk át póruseloszlás-görbévé. (Megjegyezzük, hogy az integrális póruseloszlás-görbék lefutása a 5. ábra szerinti görbék lefutásának felel meg.) A görbék közös vonása, hogy, a várakozással ellentétben, nem az origóból indulnak. Ez arra utal, hogy a mintákra a t -függvényként önkényesen választott Halsey-függvény nem írja le megfelelően az adszorbeált rétegvastagság relatív nyomás függését. Ismeretes, hogy a Halsey-képlettel számított rétegvastagság a leg-



5a. ábra. Az adszorbátum folyadéktérfogata (v_L) az egyensúlyi nyomáshoz tartozó (sík felületen kialakuló) rétegvastagság (t) függvényében. t függését a p/p_0 relatív nyomástól a Halsey egyenlettel $\{t, \text{nm} = 0,43[5/2.303 \lg p_0/p]^{1/3}\}$ adtuk meg.

kisebb relatív nyomások tartományában lényegesen nagyobb azoknál az értékeknél, melyeket különböző anyagokra kísérletleg meghatároztak [18]. Mivel nagyobb nyomásoknál már nincs lényeges eltérés, az origóból az 5. ábra szerinti $v(t)$ -függvényekhez húzott érintők meredekségéből is meghatároztuk a minták fajlagos felületet (2. táblázat, S_t).

A mikropórus-eloszlás adszorpciós izotermán alapuló jellemzésének egy másik lehetséges módszerénél a pórustelítődési elméletből kiindulva a karakterisztikus energia és a hengeresnek feltételezett pórusok r_p sugara között állítanak fel összefüggést. A

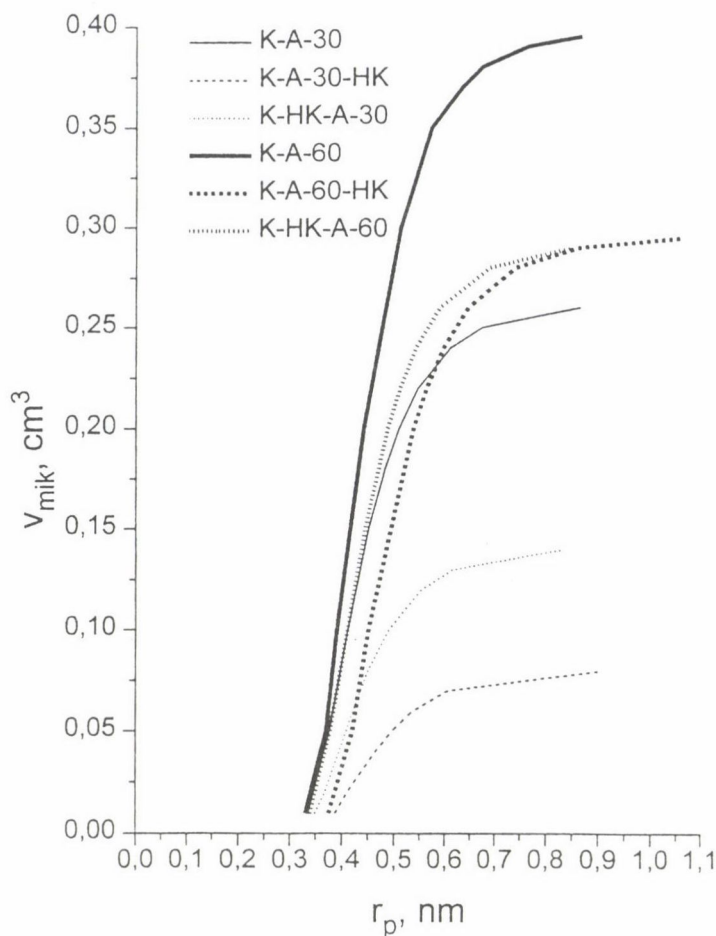


5.b ábra. Az adszorbátum folyadéktérfogata (v_L) az egyensúlyi nyomáshoz tartozó (sík felületen kialakuló) rétegvastagság (t) függvényében. t függését a p/p_0 relatív nyomástól a Halsey egyenlettel $\{ t, \text{nm} = 0,43[5/2.303 \lg p_0/p]^{1/3} \}$ adtuk meg.

pórustérfogatot itt is az adszorbátum folyadéktérfogata adja meg. A 6. ábrán megadott póruseloszlás-görbéket Spitzer és Kadlec módszerével számítottuk [16, 17].

Mintáink mikropórus-eloszlásának egyszerű jellemzésére azt a pórusméretet használjuk, melynél kisebb pórusok teszik ki a pórustérfogat 50%-át. Ennek számértéke, a minta jellegzetességein túl, természetesen függ a póruseloszlás meghatározására alkalmazott módszertől is, amire, a fentieknek megfelelően, a jellemző jelölésével (t_{50} , illetve r_{50}) utalunk (3. táblázat).

Az aktívzenek belső szerkezetüket tekintve polikondenzált hatszénatomos gyűrűkből felépülő, a grafit szerkezet lemezeihez hasonló, többé-kevésbé szabályosan el-



6. ábra. Az aktívszén készítmények nitrogén adszorpciós izotermájukból számított mikropórus eloszlása. A számításhoz felhasználtuk az (1) egyenlet kísérletileg meghatározott állandóit és a Spitzer-Kadlec összefüggést $\{ v/v_0 = \exp[-(k/E)^n r^{-ns}] \}$; melyben esetünkben $n=2$, $s=3$, $k = 558.7 \text{ Jcm}^3/\text{mól} \}$ [16, 17].

rendeződő rétegekből, mint elsődleges építőelemekből állnak. Nagyszögű röntgendiffrakciós vizsgálataink eredményeiből arra lehet következtetni, hogy hőkezelés hatására az elsődleges építőelemek mérete növekszik és egyre inkább párhuzamos elrendeződésük válik meghatározóvá. Minden minta diffraktogrammjára jellemző, hogy 13° körüli θ szórási szögnél intenzív csúcs jelenik meg. A csúcs a grafitrács [002] reflexiójának felel meg. A szomszédos grafitcsíkok távolságára a szabályos grafitrács 0.335 nm-es rácssíktávolságától különböző, 0.4 nm körüli értéket kapunk. Ez arra utal, hogy a

minták rétegszerkezete a grafiténél lazább. Aktiválás, vagy hőkezelés hatására a reflexió félértékszélessége megváltozik. A Scherrer-összefüggés értelmében a félértékszélesség fordítottan arányos a rétegszerkezet rétegsíkjában mért, lineáris méretével, L -vel, amely az irodalomban, mint krisztallitméret ismeretes [19]. A rétegszerkezetek [hk] reflexióira Warren adott általános értelmezést, amelynek alapján megbecsülhettük a párhuzamosan rendezett rétegek számát [22]. Az [100] reflexióból számított átlagos rétegszám a karbonizált és a csak hőkezelt mintákban 2 - 3, az aktivált, és az aktiválás után hőkezelt mintákban 3 - 5. Röntgendiffrakciós vizsgálataink eredményeit a 4. táblázatban összegezzük.

A kisszőgű röntgenszórási görbék (7. ábra) alapján két, momentum jellegű mennyiséget határoztunk meg: az l_c koherencia hosszát és az l inhomogenitás távolságot. A koherencia hossz azoknak az egymástól legtávolabb lévő pontoknak a távolsága, mely pontokról kilépő szórt röntgensugárzás még egymással interferálhat. Értéke akkor nem különbözik a nagyszőgű szórásból számított L mérettől (4. táblázat), ha a másodlagos építőelemek egyediek, azaz nem illeszkednek szorosan egymáshoz. Az inhomogenitás távolság a pórusok és a szilárd anyag (a zero és az adott elektronsűrűségű térrészek) átlagos egydimenziós hosszát adja meg. A minta porozitásának (P) ismeretében l értékéből a pórusok és a szilárd mátrix átlagos méretét, l_p -t és l_m -et, a $l_p = l/(1-P)$ ill. $l_m = l/P$ összefüggések alapján számíthatjuk ki. P meghatározására többféle, a pórusoknak csak valamilyen meghatározott mérettartományba eső hányadát számbavevő lehetőség van. A számításhoz csak azt porozitást fogadhatjuk el, amely a röntgenszórással konzisztens, azaz a porozitásának a röntgenszórás által jellemzett méretű pórusokra kell vonatkozni. A higanyban, mint piknométer folyadékban mért sűrűségből és a vázsűrűségből számított porozitást tartottuk elfogadhatónak, ugyanis az l_c méretnél kisebb üregeket a higany atmoszféra nyomáson nem tölti meg. A $P = 1 - \rho_{Hg}/\rho_{váz}$

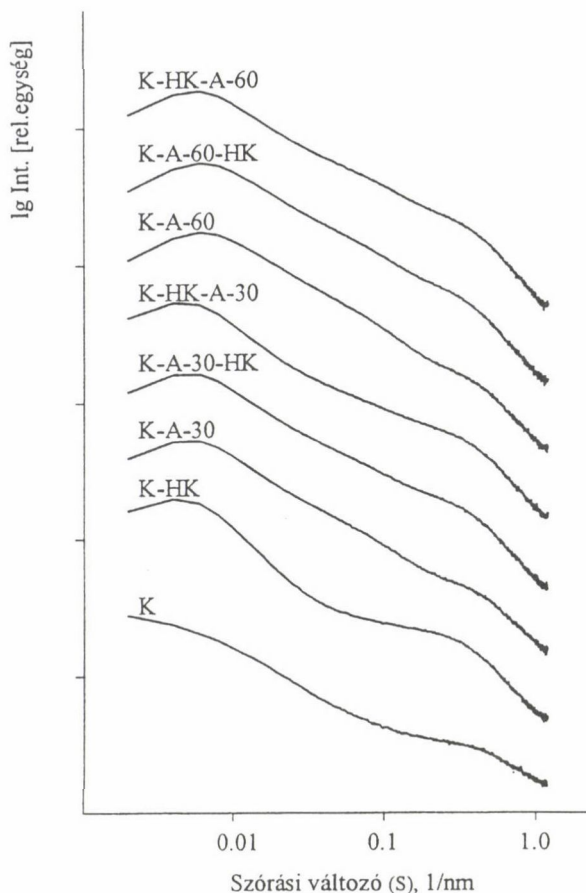
4. táblázat.

A minták, röntgenszórásból meghatározott szerkezeti jellemzői

Minta	K	K-HK	K-A-30	K-A-30 -HK	K-HK -A-30	K-A-60	K-A-60 -HK	K-HK -A-60
$L \pm 0,1 \text{ nm}^a$	3,4	3,8	4,2	4,3	4,0	3,8	3,8	4,0
$l_c \pm 15\% ^b$	4,6	2,9	3,2	3,5	2,8	2,7	3,1	2,9
$l \pm 3\% ^c$	0,39	0,53	0,51	0,57	0,55	0,55	0,69	0,59

^a Az elsődleges szerkezeti elemek, azaz a grafitcsíkok kiterjedését a nagyszőgű diffrakciós felvételen, a 002-es reflexió félértékszélességéből, a Scherrer képlet alapján [19] határoztuk meg.

^{b,c} A kisszőgű szórásgörbékből nyert koherens, illetve inhomogén távolság [21].



7. ábra. A minták kisszögű röntgenszórás görbéi.

összefüggéssel számított porozitás tehát jó közelítéssel adja meg a másodlagos építőelemek belső porozitását (5. táblázat). A $\rho_{váz}$ értékét nagy pontossággal röntgendiffrakciós méréssel határozhatjuk meg [23]. Zárt pórusokat nem tartalmazó mintákra ez az érték kielégítő egyezést mutat a héliumban mért sűrűséggel. Az aktivált minták hőkezelt és hőkezeletlen formáinak sűrűségértékei között azt az általánosan ismert közelítő összefüggést ismerhetjük fel, mely szerint az anyag amorf formájának sűrűsége egyenlő a kristályos forma sűrűségének ($\rho_{gráfit}=2.26 \text{ g/cm}^3$) 0.9-szeresével. A karbonizált és csak hőkezelt minták, a többitől eltérő alacsony ρ_{Hc} sűrűsége, az aktiválás hiányában feltáratlanul maradt, zárt pórusok jelenlétének tulajdonítható. A nagyszögű felvételekkel bizonyított rétegszerkezetet tükrözi a kisszögű szórásból $f = l_c/2l$ össze-

5. táblázat

A minták váz- és pórusszerkezetének jellemzői

Minta	K	K-HK	K-A-30	K-A-30-HK	K-HK-A-30	K-A-60	K-A-60-HK	K-HK-A-60
ρ_{Hg} , g/cm ³ ^a	1,18	1,21	1,24	1,30	1,32	1,12	1,17	1,20
ρ_{He} , g/cm ³ ^b	1,68	1,90	2,00	2,10	2,13	2,10	2,21	2,12
P ^c	0,42 ^d	0,40 ^e	0,38	0,38	0,38	0,47	0,47	0,43
l_m , nm ^f	0,93	1,33	1,34	1,50	1,50	1,17	1,50	1,37
l_p , nm ^g	0,67	0,88	0,82	0,92	0,89	1,04	1,30	1,04
S_x , m ² /g ^h	1061	744	745	635	649	814	616	688

^a Hg-piknométerben, 230 MPa nyomáson mért mintatérfogatból számított sűrűség. A Hg-al nem telítődött legnagyobb pórusok sugara 3,5 nm.

^b A He piknométerben meghatározott sűrűség

^c A ρ_{Hg} és ρ_{He} sűrűségek alapján számított hézagterfogat.

^{d,e} A minták ρ_{He} sűrűsége, aktiválás hiányában, feltételezhetően a zárt pórusok jelenléte miatt alacsony érték. Ezért a váz sűrűségét a 2,00 g/cm³ értékkel vettük figyelembe.

^{f,g} Az $l_m = l/P$ illetve $l_p = l/(1-P)$ összefüggésekkel, az l értékeiből (4. táblázat) számított, a mikrokristallitoknak tulajdonított egységek mérete illetve a mikropórusok átmérője

^h A kisszögű röntgenszórással, l_p -ből meghatározott fajlagos felület, réteges pórusgeometriát feltételezve.

függéssel számított, u.n. formafaktor (4. táblázat), A formafaktor kapott értékei ($f > 2$) a rétegszerkezetekre jellemzőek. A minták fajlagos felületének kiszámítására, a mezopórusok méreteloszlásának számításánál használt hengeres pórusmodell helyett, az elemi építőegységek megismert geometriájának inkább megfelelő pórusmodell, a síklapok között kialakuló pórusok modelljét használtuk; a síklapok távolságát oldalirányú kiterjedésük mellett elhanyagoltuk.

Az eredmények értékelése

Az aktivszén előállítás műveleti lépéseinek módosításával, illetve a lépések sorrendjének megváltoztatásával szerkezetükben jelentős mértékben különböző aktivszén készítményeket állítottunk elő. A szerkezeti különbségeket a készítmények adszorpciós tulajdonságai jól tükrözik. Jelen munka elsődleges célja a hőkezelés hatásának felderítése volt. Természetesen a hőkezeléssel előidézett változás a kiindulási anyag állapótól is függ.

A röntgenszórás vizsgálatával tanulmányozható az anyag adszorptívum számára nem hozzáférhető része is. Ezen vizsgálatok szerint a karbonizátum (K) a leginkább

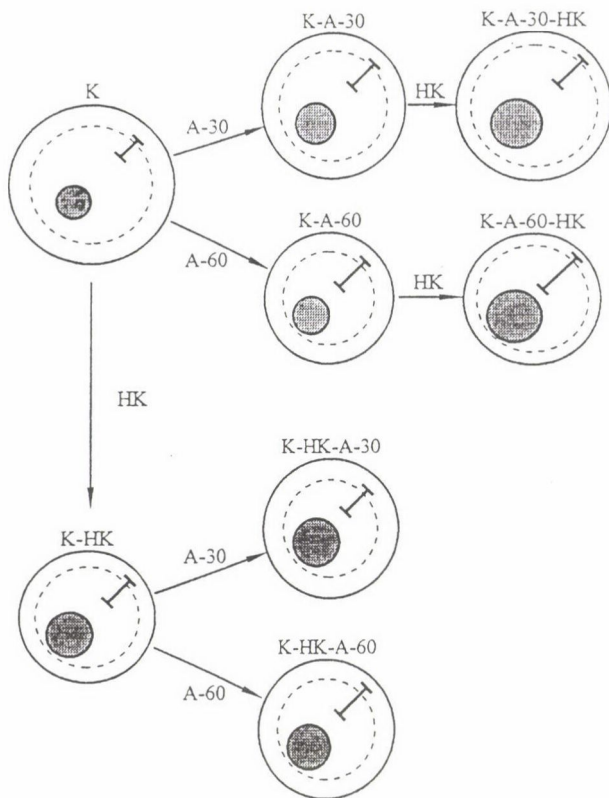
amorf sajátosságú. Erre utal, hogy diffraktogrammján csak három, diffúz, grafityszerkezetre jellemző reflexió volt kivehető. Az aktivált és/vagy hőkezelt minták rendezettebb szerkezetét négy-öt élesebb grafitreflexió jelezte. Az aktiválási idő növelésével jelentősen megnőtt a kiégés miatti szénvesztés, egyidejűleg pedig megnövekedett a minta fajlagos felülete (v.ö. 1. és 2. táblázat, K-A-30 és K-A-60). A fajlagos felület növekedése a grafityszerű réteges szerkezet rétegei (elsődleges építőelemei) között kialakuló mikropórusok mennyiségének növekedése miatt következhet be.

A karbonizált minta, L-el jellemzett egységeinek mérete, hőkezelés, valamint aktiválás hatására is megnövekedett. Az utóbbi kezelés hatása avval magyarázható, hogy az elgázosítási folyamat kezdeti szakaszában a kémiailag kevésbé ellenálló amorf részek távoznak, így a rendezettebben, nagyobb méretű építőelemek maradnak vissza. A kohorencia távolság (l_c) mindkét kezelés hatására csökken, ami a finomszerkezet átépülését jelzi. A kisszőgű röntgenszórásból számított l_c koherencia távolság (aminek értéke L értékéhez közeli) és l_m értéke alapján feltételezhetjük, hogy az elsődleges szerkezeti elemekből felépülő mátrix erősen tagolt. l_m adja meg a pórusokat elválasztó, szilárd anyaggal kitöltött térrészek, vagy falak átlagos méretét. Az adatokból arra lehet következtetni, hogy a mikropórusok néhány grafitréteg kiégése nyomán keletkezettek, továbbá, hogy a keletkezett üregeket három-négy grafitréteg vastagságának megfelelő vastagságú falak választják el egymástól. Az aktív szén belső szerkezetének említett tagoltsága arra utal, hogy a mátrix másodlagos építőelemei nem foghatók fel egyetlen, pórusoktól átjárt, krisztallitként, hanem inkább néhány rétegből álló krisztallitok (mikrokrisztallitok) többé-kevésbé rendezett halmazaként.

Az l_p értékből számított fajlagos felület hőkezelés hatására kevésbé csökken, mint az adszorpciós módszerrel mért felület (V. ö. 2. és 3. táblázat). A röntgenvizsgálatok szerint az aktív szén pórusos szerkezete nagyrészt már az anyag karbonizált állapotában kialakult. A pórusrendszer az aktiválódás során feltáródik, hőkezelés hatására pedig, a krisztallitok összenövése miatt, bizonyos mértékben az adszorptívumok számára újra kevésbé hozzáférhetővé válik. Utóbbi következtetések a statisztikus átlag jellegű l_m értékék összehasonlítása alapján vonhatók le. Tehát viszonylag kismértékű szerkezeti változások hatására következik be az adszorpciós tulajdonságok jelentős megváltozása. A hőkezelés nemcsak említett szerkezeti változásokat idézi elő, hanem a széntartalom dúsulását, a hidrogén és a heteroatomok, elsősorban az oxigén távozását, A hőkezelés tehát a felület kémiai jellemének változását is kiválthatja. Természetesen a karakterisztikus adszorpciós energia tapasztalt változását (3. táblázat) nemcsak a hőkezelés felületmódosító hatása okozhatja, hanem az is, hogy a krisztallitok összeépülése következtében a pórusszerkezet megváltozik és az adszorptívum számára hozzá nem férhető, belső felületek is kialakulnak.

A 2. táblázat adataiból kitűnik, hogy adott módszerrel meghatározott fajlagos felületek egymáshoz viszonyításával a kezelések hatására bekövetkező textúraváltozás, a választott mérési, vagy számítási módszertől függetlenül, egyértelműen jellemezhető. Ugyanakkor megállapítható, hogy a számított felület jelentős mértékben függ attól, hogy számításához a felülettel egyenértékű adszorbeátum mennyiségét milyen adszorpciós modell alapján, vagy módszerrel származtatjuk. Az aktivált minták hőkezelése során a szénveszteség csekély volt, ugyanakkor a minták mikropórusos térfogata és, ezzel összhangban, fajlagos felülete is jelentős mértékben lecsökkent. A röntgenvizsgálatok szerint a másodlagos építőelemek mérete lényegesen nem változott. Ugyanakkor a mikropórusok egy hányada az adszorptívum nitrogén számára már nem hozzáférhető, ami a korábbiakban említett mikrokristallit összeépüléssel magyarázható. A hőkezelés nemcsak a kristallithalmazon belüli mikrokristallitoknak, hanem maguknak a kristallithalmazoknak az összeépülését is okozhatja. Erre utal, hogy a hőkezelt mintákon a nagy molekulamérete miatt feltehetően csak a másodlagos építőelemek külső felületén adszorbeálódó metilénkéék adszorbeált mennyisége is kisebb, azaz a metilénkéék molekulák számára a hőkezeléskor kialakuló nagyobb halmazokban már egyes másodlagos építőelemek külső felülete sem teljes mértékben hozzáférhető (2. táblázat, utolsó sor). A tömörebb másodlagos építőelem halmazok kialakulását jelzi a mezopórusok térfogatának csökkenése (4. ábra). A gázadszorpciós módszerrel meghatározott 4 nm körüli mezopórusátmérő igen közel esik a röntgenvizsgálatokkal meghatározott l_c , illetve L értékekhez, Feltételezhetjük, hogy ez a méret felel meg a másodlagos építőelemeket alkotó kristallithalmazok kiterjedésének. A kristályos és amorf építőelemek viszonylag laza halmazából a karbonizátum hőkezelésekor tömörebb, rendezettebb, nagyobb kristallitokból álló halmaz jöhet létre, melyen ugyanaz az aktiváló kezelés már nem hoz létre ugyanolyan mértékű, az adszorpciós tulajdonságok szempontjából kedvező szerkezeti változásokat, mint magán a kezeletlen karbonizátumon. Hőkezelést követően a kiegészítő mértéke és, következésképpen, a keletkező, az adszorptívum nitrogén számára hozzáférhető mikropórusok térfogata kisebb.

A röntgendiffrakció és a kisszögű röntgenszórás elemzéséből kapott adatokra alapozva a fentiekben tárgyalt szerkezeti változások jellemzőit Hirsh [24] eljárását követve mutatjuk be a 8. ábrán. A gázadszorpciós módszerek, az alkalmazott modellek korlátozott érvényessége ellenére is, a mikropórusos szerkezet árnyaltabb, a hozzáférhető felület kémiai jellemének befolyásoló szerepét is tükröző leírását adja (5. és 6. ábra). A pórusméret (r vagy t) számértéke a modellekből következően a pórusfalak távolságának felével egyenlő. A leggyakoribb pórusmérettől lényegében nem, vagy alig különböző r_{50} és t_{50} (3. táblázat) nagyjából megfelel azoknak a pórusméreteknél, melyek véleményünk szerint valószínűsítik, hogy a mikropórusos pórusrendszer egy



jelmagyarázat:

● l_m , a mikropórusok közötti falvastagság, amit a mikrokristallit méretével azonosítottunk

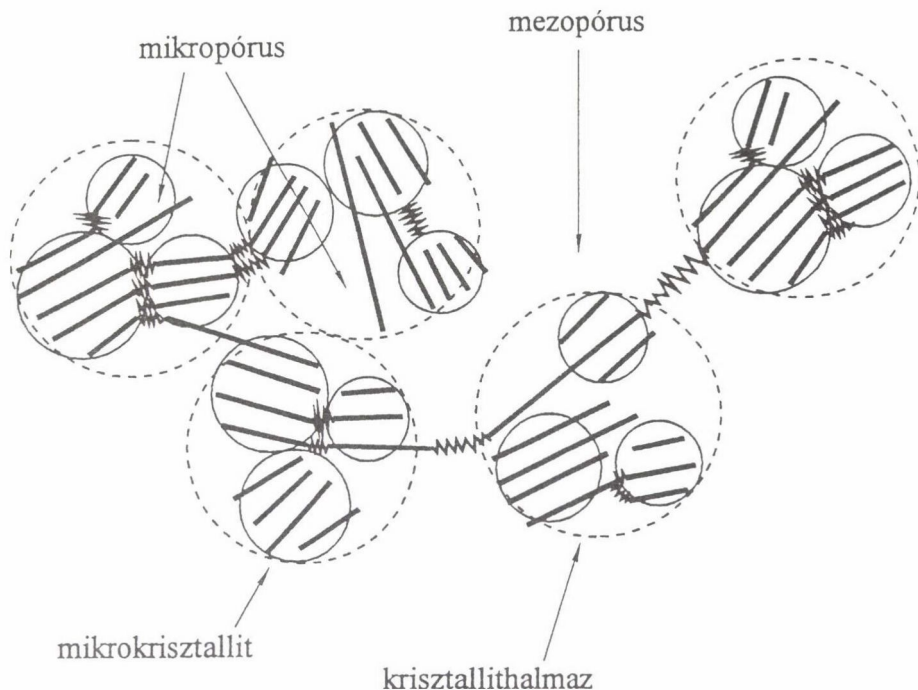
⊥ l_p , a mikropórusok mérete

○ l_c , a koherens távolság amit, a kristallithalmaz méretével azonosítottunk

○ L , a kristallithalmaz kiterjedése, a nagyszögű röntgendiffrakció alapján meghatározva

←→ 1 nm

8. ábra. A nagyszögű és a kisszögű röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott jellemzők változásának a Hirsh [22] által javasolt séma szerinti összefoglaló bemutatása. L a másodlagos építőelemek (kristallithalmazok), l_p a pórusok, l_m pedig a pórusokat elválasztó falak átlagos méretét adja meg. Feltüntetjük továbbá l_c koherencia hosszát.



9. ábra. Az aktiválás és a hőkezelés kombinálásának hatására a kisszögű röntgenszórással meghatározott váz- és pórus szerkezeti jellemzőkre. A nyilakon az egyes műveletekre utaló szimbólumokat, a körök felett pedig a minták jeleit tüntettük fel.

szemikristályos, többé-kevésbé rendezetlen, réteges, grafitszerű szerkezetű karbonizátumból, három-öt réteg, vagy három-öt rétegből felépülő mikrokristallitok részleges, vagy teljes kiegészével keletkezett és, hogy a megmaradó szerkezeti elemek szabálytalan elrendeződése az aktiváló kezelés után, és bizonyos mértékben az aktiválást követő hőkezelés után is, fennmaradt. Az aktiválás és a hőkezelés kombinálásának hatására bekövetkező, kisszögű röntgenszórással meghatározott váz és pórus szerkezeti változásokat összefoglalásul a 9. ábrán mutatjuk be.

Összefoglalás

Pirolizálással elszénített magháj alapanyagot vízgőz-nitrogén eleggyel 900 °C -on aktiválva aktív szén készítményeket állítottunk elő. Tanulmányoztuk, hogy a pirolizátum aktiválást megelőző, illetve az aktív szén aktiválást követő 1250 °C-on végrehajtott hőkezelése milyen hatással van az aktív szén szerkezetére. A készítményeket röntgendiffrakciós módszerekkel, azaz

kisszögű és nagyszögű röntgenszórásuk elemzésével, valamint nitrogénadszorpciós izotermák alapján jellemeztük. Megállapítottuk, hogy az aktívszén grafityszerű, réteges szerkezetű, mikrokristallitok halmazából álló, körülbelül 4 nm-es méretű másodlagos elemekből épül fel. Hőkezeléskor a másodlagos építőelemek szerkezete alig változik, de a mikrokristallitok tömörebb textúrába rendeződnek, melyben az aktiválás során feltárt mikro- és mezopórusok egy része az adszorptívum számára már nem hozzáférhető. A pirolizátum hasonló, de szerkezetét tekintve inkább amorf másodlagos építőelemeinek belső kristályossága a hőkezelés hatására nő és az egységekből a pirolizációs terméknel tömörebb textúrájú szén keletkezik. Az kapott szén aktiválásakor kisebb fajlagos felületű adszorbens keletkezik, mint a pirolizált, de nem hőkezelt maghéjból.

Summary

Activated carbon was prepared by activating treatment in steam-nitrogen mixture at 900 °C from shell carbonized by pirolization. The effect of thermal treatment at 1250 °C prior and post to activation was studied on the structure of the activated carbon obtained. Samples were characterized based on of X-ray diffraction measurements, i. e., on the analysis of small and wide angle X-ray scattering, and on adsorption isotherms of nitrogen. It was concluded that the activated carbon consists of about 4-nm size secondary units built up from a bunch microcrystallites of graphite-like layered structure. Upon thermal treatment the structure of secondary building units is hardly effected, although the microcrystallites get ordered into a more compact texture. Within the texture obtained, some of the micro- and mesopores opened by the activation treatment becomes inaccessible for the adsorptives. The secondary building units of the pirolized material are similar, but it contains more amorphous elements. Upon thermal treatment the inside structure of the secondary building units gets more crystalline and the units rearrange into a carbon of more compact texture. The specific surface area obtained by activation for this carbon is smaller than the one for the pirolized, but thermally not treated material.

Irodalom

1. Juhola, A. J.: *Kémia-Kemi*, 11, 543 (1977)
2. Kienle, H., Bader, E.: *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1980.
3. Rodríguez-Reinos, F. and Molina-Sabio.: *Carbon*, 30, 1111-1118 (1992)
4. Ragoss, A., Hofmann, K. and Holst, R.: *Kolloid Ztschr.*, 105, 119 (1943)
5. Dubinin, M.M.: Microporous structures of carbonaceous adsorbents, Proc. of the Symposium on Characterisation of Porous Solids, Université de Neuchatel, Switzerland, 1978, Characterisation of porous Solids, edited by S.J.Gregg, K.S.W.Sing and H.F.Stoeckli, London, Society of Chemical Industry 1979, p 1-12.
6. Wigmans, T.: *Carbon*, 27, 13-22 (1989)
7. János, A. and Stockli, H.F.: *Carbon* 17, 465-469 (1979)
8. Gergova, K., Petrov, N. and Eser, S.: *Carbon*, 32, 693-702 (1994)

9. **Noszkó, H.L., Bóta, A., Símay Á. and Nagy, L.Gy.:** Periodica Polytechnica 28, 293-297 (1984)
10. Testing Method of Activated Carbon Company, Pittsburg, USA
11. Norit Testing Methods, Norit, Ammersfoort, Holland
12. Carbon Adsorption Handbook, Ed.: Cheremisinoff, P.N., Ellerbush, F., Ann Arbor, Michigan, 1980.
13. **Brunauer, Deming, Deming and Teller:** J.Am.Chem. Soc. 62, 1723 (1940)
14. **Dubinin, M.M.:** Adsorptia a poristost, Nauka, Moskou, 1972.
15. **Stoeckli, H.F., Hourlet, J. Ph., Perret, A. and Huber, U.** Proc. of the Symposium on Characterisation of Porous Solids, Universite de Neuchatel, Switzerland, 1978. p. 31-40.
16. **Spitzer, Z., Bilba, V. and Kadlec, O.:** Carbon 14, 151-156 (1976)
17. **Kadlec, O.:** Proc. of a symposium Universite de Neuchatel, Switzerland, 1978, p. 13-30.
18. **Gregg, S.J., Sing, K.S.W.:** Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1967.
19. **Riley, H.L.:** Quarterly Reviews, 1, 64 (1947)
20. **Franklin, R. E.:** Acta Cryst. 3, 107-121 (1950)
21. **Glatter, O. and Kratky, O.:** Small-Angle X-Ray Scattering, Academic Press, London, 1982.
22. **Warren, B.E.:** Phys. Rev. 59, 693-698 (1941)
23. **Kotlensky, W.V. and Walker, P.L.:** Crystallographic and Changes of Some Carbons upon Oxidation and Heat Treatment, Proc. 4th Carbon Conf. Pennsylvania State University (1959)
24. **Hirsch, P.B.:** Proc. Roy. Soc. A, 226, 143-169 (1954)

HIBAIGAZÍTÁS

A WIENER SZÁM ÉS A BELŐLE SZÁRMAZTATHATÓ GRÁFINVARIÁNSOK

Lukovits István

Kém. Közl. 82, 107-112 (1996).

Technikai okok miatt az (1), (2), (3) (4), (7) és (12) egyenletekben a görög Σ szimbólum (szumma) helyett tévesen S betű szerepel. A (12) egyenletben a görög D helyett tévesen D szerepel. Az egyenleteket helyesen az alábbiak szerint kell írni:

$$W = \Sigma D_{i,j} \quad (1)$$

$$W = \Sigma W_{\bullet} \quad (2)$$

$$W = \Sigma W_{\bullet} + \Sigma W_{\bullet} \quad (3)$$

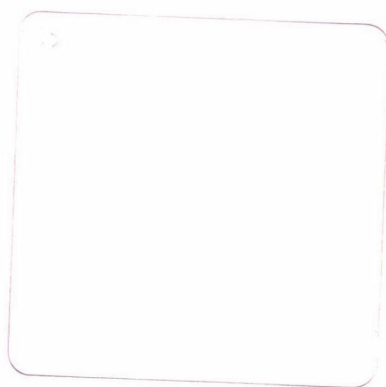
$$W_{\bullet} = \Sigma K^{(*)}_{i,j}/K_{i,j} \quad (4)$$

$$R = \Sigma (D^2_{i,j} + D_{i,j})/2 \quad (7)$$

$$w = \Sigma D_{i,j} \quad (12)$$

ahol az összegzést az összes atompárra el kell végezni.

A szerkesztőség nevében a T. Szerző szíves elnézését kérjük.



PRINTED IN HUNGARY
Akadémiai Nyomda, Martonvásár

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

CONTENTS

Scientific Session Organized by the Department of Chemical Sciences on the occasion of the General Assembly of the Hungarian Academy of Sciences, 1996

Report by the president of the Department

Markó L., the full member of the Hung. Acad. Sci.

Our new tasks in a changing environment 3

Radioactivity is known for 100 years. Results, its shady and prospects

Szabadvány F., corresponding member of the Hung. Acad. Sci.:

Becquerel and his age 25

Vértes A., corresponding member of the Hung. Acad. Sci.:

Central points of the nuclear science 35

Szatmáry Z.: Recent problems and prospects of nuclear energy production 59

Környei J.: „In vivo” medical applications of radioactive nuclides 73

Varga K.: Combined application of electrochemical methods and radioactive tracing for solid/liquid surface studies 77

Sáfrány Á.: Application of radiochemical methods for preparation of polymers used in the curing practice 121

Süvegh K.: Positron annihilation spectroscopy 125

Ormai P.:

Deposition of radioactive waste in Hungary originating from nuclear plants . 133

Solymosi J.:

National radioanalysis for the cleanliness of the nuclear power station 146

Lectures

Csákvári B.: Covalent inorganic chemistry: past and present 157

Hencsei P.: Structural investigation of silatranes 165

Tőrös Sz.: From metallocarbonyls to fine chemical syntheses 171

Pasinszky T., Westwod N. P.: Generation and spectroscopic investigation of halogen and pseudohalogen substituted nitrile oxides 189

Csányi L.: Phase-transfer reagents as oxidation catalysts of liquid-phase autooxidation of hydrocarbons 205

Rewiew

Bóta A., Valyon J., Pálkás G., Nagy Lajos Gy.: The role of temperature treatment in the structural formation of activated coal 213

Ára: 640,- Ft áfával

TARTALOMJEGYZÉK

A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya tudományos ülésszaka az Akadémia 1996. évi közgyűlése keretében

Osztályelnöki beszámoló

Markó László, az MTA rendes tagja, osztályelnök

Új feladataink a változó környezetben 3

100 éve ismerjük a magsugárzást, Eredmények, árnyoldalak, a jövő lehetőségei

Szabadvány F., az MTA lev. tagja: Becquerel és kora 25

Vértes A., az MTA lev. tagja: A nukleáris tudomány csomópontjai 35

Szatomáry Z.: A nukleáris energiatermelés mai problémái és perspektívái 59

Környei J.: Radioaktív nuklidok „in vivo” orvosi alkalmazásai 73

*Varga K.: Elektrokémiai módszerek és nyomjelzéstechnika kombinált
alkalmazása szilárd/folyadék határfelületek vizsgálatára* 77

*Sáfrány Á.: Sugárkémiai módszerek alkalmazása a gyógyászatban használható
polimerek előállításában* 121

Süvegh K.: Pozitronannihilációs spektroszkópia 125

Ormai P.: Az atomerőművi radioaktív hulladékok elhelyezése hazánkban 133

Solymosi J.: A hazai radioanalitika az atomerőmű tisztaságáért 146

Előadások

Csákvári B.: Kovalens szervesetlen kémia akkor és ma 157

Hencsei P.: Szilatránok szerkezetvizsgálata 165

Tőrös Sz.: A fémkarboniloktól a finomkémiai szintézisekig 171

*Pasinszky T., Westwod N. P.: Halogén- és pszeudohalogén szubsztituált nitril-
oxidok előállítása és spektroszkópiai vizsgálata* 189

*Csányi L.: Fázistranszfer reagensek mint a szénhidrogének folyadékfázisú
autooxidációjának katalizátorai* 205

Összefoglaló értekezés

Bóta A., Valyon J., Pálinkás G., Nagy Lajos Gy.:

A hőkezelés szerepe az aktívszén szerkezetének kialakulásában 213